Über

α-Chlor- und -Bromsubstitutionsprodukte von zweifach-α-ungesättigten Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Theodor Hellthaler

aus **Neidenburg** (Ostpreußen).

Halle a. S.

Hof-Buchdruckerei C. A. Kaemmerer & Co.

1915.

Referent: Herr Prof. Dr. **Vorländer.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0102

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 7

B. Experimenteller Teil 26

Darstellung von α-Chlor und -Bromsubstitutionsprodukten zweifach α-ungesättigter Ketone durch Halogenwasserstoffabspaltung

I. aus Tetrahalogeniden

a) Dibenzalaceton:

Tetrabromid

1. Dibenzal-αα,-dibromaceton 27
Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 31
Oxydation mit Kaliumpermanganat . 32
Bromadditionsprodukt 34
Umsetzung mit Cyankalium 36

Tetrachlorid

2. Dibenzal-αα,-dichloraceton 37

b) Dianisalacetontetrabromid:

1. Di-p-methoxydibenzal-αα,-dibromaceton 38

c) Phoron:

Tetrabromid 39

1. αα,-Dibromphoron 41
Oxydation mit Permanganat 44

2. Einwirkung von alkoholischem Kali, Aminen und Alkalilauge auf Phorontetrabromid 44

Seite

3. Blaufärbung beim Erhitzen von Phorontetrabromid 48
Tetrachlorid 53
1. αα,-Dichlorphoron 54
d) Dibenzaladipinketontetrabromid 55
II. aus dem Dibromid des Dibenzalacetons
1. Dibenzal-α-bromaceton 59
Bromadditionsprodukte 61
Bromwasserstoffentziehung aus den Bromadditionsprodukten 63
2. Cinnamoylacetophenon 65
Dibromid 66
Spaltung des Cinnamoylacetophenons mit Natronlauge 68
Vergleich des Diketons mit dem Cinnamoylbenzoylmethan 69

Einleitung und theoretischer Teil.

Die Anlagerung von Halogen an Aethylenbindungen, und die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Additionsprodukten führt in vielen Fällen zu ungesättigten Bromiden und Chloriden oder auch zu Acetylenderivaten:

I. $CH_2 = CH_2$ (+ Br_2)
⟶ II. $CH_2Br - CH_2Br$ (— HBr)
⟶ III. $CHBr = CH_2$ (— HBr)
⟶ IV. $CH \equiv CH$.

Von Beispielen hierfür aus der neueren Literatur sei der Übergang des Dinitrostilbens in Dinitrotolan[1])

$$NO_2C_6H_4CHBr - CHBrC_6H_4NO_2 \xrightarrow{-2HBr} NO_2C_6H_4C \equiv CC_6H_4NO_2$$

erwähnt, der unter dem Einfluß alkoholischer Kalilauge leicht vor sich geht.

Diese zur Entziehung von Chlor- und Bromwasserstoff oft angewandte Methode versagt indessen bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen häufig. Infolge der verschiedenartig festen Bindungsweise der Halogenatome kann

[1]) H. Reinhardt, B. 46, 3599 [1913]; vgl. auch P. Pfeiffer, B. 46, 3659 [1913].

Nach früheren Arbeiten von Saytzeff (A. 179, 296), Markownikoff und Michael, z. B. J. pr [2] 60, 276 (1899), sind neuere theoretische Untersuchungen über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus unsymmetrischen Karbinolchloriden und die dabei obwaltenden Gesetzmäßigkeiten von A. Orechoff und Mitarbeitern B. 45, 861 und 1926 [1912] begonnen worden.

nämlich die Abspaltung von Halogenwasserstoff unvollständig erfolgen, sodaß Halogenäthylenverbindungen von der Art des Vinylbromids (III) als Hauptprodukte entstehen.[1]) Ein solcher Fall einer schrittweise verlaufenden Reaktion liegt vor z. B. bei dem Übergang des Dinitrostilbendichlorids und der Nitrophenyl-$\alpha\,\beta$-dibrompropionsäure in ihre Monohalogenderivate:

$NO_2C_6H_4CHCl\text{-}CHCl\ C_6H_4NO_2 \xrightarrow{-HCl} NO_2C_6H_4CCl{=}CHC_6H_4NO_2$ [2])

$NO_2C_6H_4CHBr\text{-}CHBr\,COOH \xrightarrow{-HBr} NO_2C_6H_4CH{=}CBrCOOH$ [3])

Von diesen und ähnlich zusammengesetzten Bromiden und Chloriden gelingt es selten ohne tiefergreifende Zersetzung noch einmal Halogenwasserstoff abzuspalten, ja vielfach scheint die Entziehung des letzten Moleküls ganz unausführbar zu sein. Ist dies unter besonders günstigen Bedingungen trotzdem noch möglich, so kann an Stelle des erwarteten Acetylenderivates ein Keton auftreten, indem sich Wasser bezw. Alkohol an die primär wohl gebildete dreifache Bindung anlagert, wodurch sich diese also wieder zur einfachen Doppelbindung stabilisiert:

$$R\,CHBr\,CHBrR_1 \xrightarrow{-2HBr} RC{\equiv}CR_1$$

$$\xrightarrow{+HOH} R\,CH{=}C\,OHR_1 \rightleftarrows R\,CH_2\,COR_1$$

Vgl. z. B. den Übergang von β-Brompropylen in Aceton:

$$CH_3CBr{=}CH_2 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3COCH_3$$ [4])

— ein Vorgang, der praktisch oft in dem Ersatz von Halogen durch Hydroxyl bezw. Alkoxyl zu beruhen scheint, in Wirklichkeit jedoch kaum anders als auf dem Umwege über eine intermediär entstandene Acetylenbindung erklärt werden kann.

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. D. Vorländer: „Kristallinisch-flüssige Substanzen", S. 18 u. 36. — P. Pfeiffer, B. 45, 1811—14; 1816—19; 1825—29 [1912]. — L. Gattermann, A. 347, 358 [1906].

[2]) P. Pfeiffer und E. Kramer, B. 46, 3656—59 [1913]. — P. Hansen und W. Kasten, Dissertationen Halle a. S. 1907, 16 u. 17 und 1909, 35. D. R. P. 216940, 209268 [1906], 194884 [1907].

[3]) S. Reich und S. Koehler, B. 46, 3729, 3733 und 3736 [1913].

[4]) Linnemann, A. 161, 59 [1871].

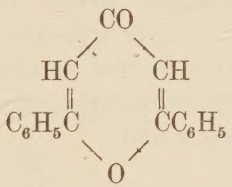
Zu solchen durch Abweichung von dem üblichen Schema bei der Halogenwasserstoffentziehung ausgezeichneten Reaktionen letztgenannter Art gehört auch die Bildung von β-Diketonen bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Bromaddukte einiger α-ungesättigter Ketone: J. Wislicenus[1]) gewann aus Benzalacetophenondibromid das Dibenzoylmethan; Ruhemann[2]) wies nach, daß bei dieser Reaktion als Zwischenprodukte die Aethyläther der Ketoënole entstehen. Vorländer[3]) erhielt aus Benzalpinakolindibromid ein 1,3 Diketon und fernerhin aus dem Tetrabromid des Dibenzalacetons[4])

$$C_6H_5\,CHBr{-}CHBr\,CO\,CHBr{-}CHBr\,C_6H_5$$

unter Einwirkung von Kaliumalkoholat den Diaethyläther eines Ketodiënols, wahrscheinlich:

$$C_6H_5\,C{=}CH\,CO\,CH{=}C\,C_6H_5$$
$$\quad\;|\qquad\qquad\quad|$$
$$\quad OH\qquad\quad OH$$

welcher beim Kochen mit Salzsäure in das $\alpha\,\alpha$,-Diphenylpyron



übergeht.

Da bei diesen Reaktionen die Bildung unerwünschter Nebenprodukte stattfindet, welche die Ausbeuten nachteilig beeinflussen, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer versucht,

1. die Darstellungsmethode des Diphenylpyrons zu verbessern und im Anschluß daran

---

[1]) A. 308, 226.

[2]) Ruhemann, C. 1904 (1), 1079; Proc. Chem. Soc. 20, 48—49; J. of the Chem. Soc. 85, 456—67.

[3]) D. Vorländer und Kalkow, B. 30, 2271 [1897].

[4]) D. Vorländer und G. A. Meyer, B. 45, 3355 [1912]; G. A. Meyer, Dissertation, Halle a. S. 1908.

2. die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenderivaten zweifach-α-ungesättigter Ketone etwas genauer zu studieren.

Dem zuerst genannten Ziel meiner Untersuchung hoffte ich dadurch nahezukommen, daß ich an Stelle des alkoholischen Kalis das auf den gesamten Molekülkomplex weniger zerstörend einwirkende Kaliumacetat zur Bromwasserstoffentziehung benutzte, in der Erwartung, auf diese Weise das Brom in β-Stellung nicht gegen Aethoxyl, sondern durch die Gruppe $OCO \cdot CH_3$ austauschen zu können, also eine Diacetylverbindung des oben formulierten Ketodiënols zu erhalten

$$C_6H_5C(O \cdot COCH_3)=CHCOCH=C(O \cdot COCH_3)C_6H_5$$

welche dann leicht durch Kochen mit Wasser eventuell unter Zusatz von Erdalkalikarbonaten[1]) ihre Acetylgruppen verlieren und sich in das gewünschte Diphenylpyron umlagern konnte. Reaktionen ähnlicher Art — Überführung von Bromiden in Acetate und dann in Alkohole[1])[2]) — sind ja wohl bekannt, so daß ich mich hierbei unter anderem z. B. an die Überführung des Aethylenbromids über sein Diacetat in Aethylenglykol anlehnen konnte.

I.

Abspaltung von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff aus Tetrahalogeniden

(Dibenzalaceton, Dianisalaceton, Phoron, Dibenzaladipinketon.)

Verfährt man indessen hierbei in der zur Darstellung von Glykol üblichen Weise,[2]) so erhält man nach dem Kochen des Dibenzalacetontetrabromids mit Kaliumacetat in alkoholischer oder essigsaurer Lösung merkwürdigerweise kein halogenfreies Reaktionsprodukt. Die quantitative Bestimmung

---

[1]) O. Fischer und Busch, B. 24, 2680 [1891]; vgl. ferner H. Hunnius, B. 10, 2010 [1877].

[2]) E. Demole, A. 173, 117; A. 177, 45. — L. Henry, C. 1899 (I), 968.

des ausgeschiedenen, in Alkohol fast unlöslichen Bromkaliums ergibt vielmehr, daß bei den meisten Versuchen ziemlich genau die Hälfte des disponibeln Bromwasserstoffs abgespalten wird. Hiernach konnte also nicht die oben formulierte Diacetylverbindung vorliegen, sondern der in schönen, mattgelben Prismen kristallisierende neue Körper mußte nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aus einem Dibromid bestehen, dessen Entstehung durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden kann:

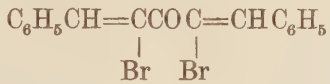
$$C_{17}H_{14}OBr_4 = C_{17}H_{12}OBr_2 + 2\,HBr.$$

Strukturtheoretisch sind indessen bei dieser Bromwasserstoffabspaltung folgende Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen:

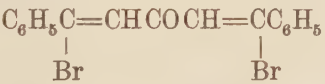
Aus

kann entstehen:

I. Ein $\alpha\alpha_1$-Dibromid,

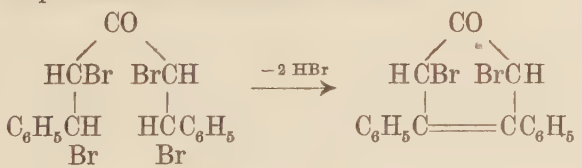


II. Ein $\beta\beta_1$-Dibromid,



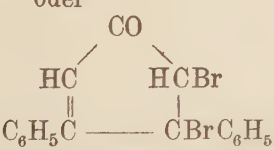
III. Ein Cyclopentanderivat entweder nach

a)



oder

b)



Eine unsymmetrische Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung eines $\alpha\beta$-Dibromsubstitutionsproduktes

ist wohl ebenso ausgeschlossen wie der Austritt von Brom und Wasserstoff gleichzeitig an demselben Kohlenstoffatom.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden nicht zyklischen Dibromiden (I u. II), und somit die Möglichkeit, ihre Konstitution zu bestimmen, ergibt sich aus dem Vorliegen der Gruppen

I. $C_6H_5CH=$ und

II. $C_6H_5CBr=$

bei deren Oxydation die erstere Benzaldehyd (und Benzoësäure), die letztere dagegen nur Benzoësäure ergeben mußte. Da ich bei der Oxydation Benzaldehyd erhielt, darf Formel I:

$$C_6H_5CH{=}CCO\,C{=}CH\,C_6H_5$$
$$\qquad\quad|\qquad\quad|$$
$$\qquad\quad Br\quad\;\; Br$$

als bewiesen gelten, zumal da ebenso wie II auch IIIa und b bei diesem Verfahren andere Spaltprodukte, jedenfalls keinen Aldehyd, hätten ergeben müssen.

In einem ganz analogen Fall ist bereits die Oxydation für die Konstitutionsaufklärung einer ähnlichen Verbindung maßgebend gewesen. Als es sich nämlich darum handelte, welche Formel der bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyl-$\alpha\beta$-dibrompropionsäure entstehenden Monobromzimtsäure zukommt:

$$C_6H_5CHBr{-}CHBr\,COOH\;(-HBr)$$

I. $C_6H_5CH{=}C\,COOH$ (Br)

II. $C_6H_5\,C{=}CHCOOH$ (Br)

da erhielt E. Erlenmeyer[1]) bei der Oxydation gleichfalls Benzaldehyd und bewies damit, während man ursprünglich β-Stellung des Broms bevorzugt hatte,[2]) die Richtigkeit der Formel I.[3])

---

[1]) B. 23 (2), 3130 [1890].

[2]) A. 143, 340.

[3]) Die Ansicht E. Erlenmeyers wurde allgemein als richtig anerkannt und fand bis auf die neuste Zeit wiederholte Bestätigung; vgl. z. B.: Plöchl, B. 15, 1945. A. Michael und M. Browne, B. 19, 1379 [1886]; J. pr. (2) 40, 63; vgl. ferner S. 13.

Bei Gegenüberstellung der Säure und des Ketons ergibt sich deutlich, daß beide in Form ihrer Bromaddukte dieselbe charakteristische Gruppierung:

$$C_6H_5\,CHBr\,CHBr\,CO\ldots$$

aufweisen. Es ist also leicht verständlich, daß auch die Bromwasserstoffentziehung in derselben Richtung verläuft und somit in beiden Fällen zu α-substituierten Derivaten führt. Umso auffallender und den bisherigen Erfahrungen bei der Abspaltung durchaus widersprechend ist es, daß nach J. Wislicenus[1]) aus Benzalacetophenondibromid ein β-Bromderivat:

$$C_6H_5CBr{=}CH\,CO\,C_6H_5$$

und nach Ruhemann[2]) aus Benzalacetondibromid ein β-Brombenzalaceton

$$C_6H_5CBr{=}CH\,CO\,CH_3$$

bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen soll. Die Interpretation dieser Verbindungen als β-Bromide ist augenscheinlich durch den Umstand veranlaßt, daß sie in β-Diketone überführt werden können; indessen ist für den Strukturbeweis ein solcher Übergang nicht stichhaltig, da er, wie später beim Cinnamoylacetophenon gezeigt wird, auch von α-Bromiden aus stattfinden kann.

Ich halte es daher wohl für möglich, daß diese Verbindungen in Wirklichkeit α-Bromide sind, zumal da anscheinend ein exakter Nachweis für die Stellung des Halogens (etwa durch Oxydation wie bei der Bromzimtsäure)[3]) nicht erbracht worden ist.

Wenn das Dibromid aus Dibenzalaceton ein Cyclopentenonderivat (IIIa und b) wäre, so hätte bei der Oxy-

---

Zu [3]) E. Erlenmeyer, A. 287, 1 („Zur Geschichte der isomeren Bromzimtsäuren und Zimtsäuren").

J. J. Sudborough und Ph. C. James, C. 1906 (1), 1016; C. 1909 (2), 1998.

P. Pfeiffer, B. 45 [1912], 1811 (Fußnote).

R. Stoermer und P. Heymann, B. 46, 1256, 1258 [1913].

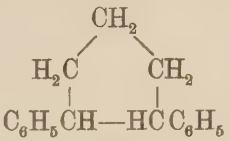
S. Reich und S. Köhler, B. 46 3729 [1913].

[1]) A. 308, 226.

[2]) C. 1904 (1), 1438; ganz ähnlich auch B. 28, 1532.

[3]) Vgl. S. 12.

dation Benzil entstehen müssen, welches ich indessen nie beobachtet habe. Nur die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor führt zu einem ringförmigen Derivat, dem Diphenylcyclopentan



dessen Bildung durch die hierfür scheinbar besonders günstige stereochemische Anordnung[1]) der Kohlenstoffkette ermöglicht wird. In der Tat sind ja gerade beim Dibenzalaceton häufig genug Übergänge in Fünf-[2]) und Sechsringe[3]) festgestellt worden. Unter diesen Umständen ist von besonderer Bedeutung, daß durch das Ergebnis der Oxydationsversuche und zugleich durch die Überführung des sicher nicht zyklisch gebauten, später beschriebenen Dibenzal-α-bromacetons in das Dibenzaldibromaceton eine ringförmige Struktur des letzteren, die man zunächst aus dem Ergebnis der Reduktion hätte folgern können, ausgeschlossen wird. Der hierbei beobachtete Ringschluß kann also nur sekundär unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure herbeigeführt sein, sodaß der Bildung des Diphenylcyclopentans in strukturtheoretischer Hinsicht keine Wichtigkeit beizumessen ist. Es hat sich nämlich auf Grund zahlreicher Experimentaluntersuchungen herausgestellt, daß Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure allein zur Konstitutionsaufklärung nicht ausschlaggebend sind. So bedeutungsvoll sie in präparativer Hinsicht auch sein mögen, so werden doch hierbei nicht nur Ringschlüsse aus Verbindungen mit offenen Ketten (Übergang der Alkyläther aromatischer o. Oxy-1,3-diketone in γ-Pyrone, Kostanecki und Mitarbeiter) und Umwandlungen

---

[1]) A. v. Bayer, B. 18. 2278 und 23, 1275. Vgl. ferner W. Borsche, A. 375, 151 [1910].

[2]) D. Vorländer und Schrödter, B. 36, 1490; D. Vorländer und H. v. Liebig, B. 37, 1133 (1904); Dissertationen von H. v. Liebig und G. Metge, Halle a. S. 1904.

[3]) Petrenko-Kritschenko, J. pr. (2) 60, 140; B. 30, 2802.

von Sechs- in Fünfringe,[1]) sondern auch Absprengungen einzelner Radikale und Anfügung an anderen Stellen herbeigeführt[2],) sodaß die schließlich entstandenen Endprodukte mit den Ausgangssubstanzen selbst oft keine Ähnlichkeit mehr aufweisen, noch vielweniger Rückschlüsse auf die Konstitution derselben zu ziehen gestatten. In diesem Sinne verwirft denn auch Semmler[3]) die Reduktionen mit Jodwasserstoff zum Zweck der Konstitutionsaufklärung ebenso wie die Oxydation in saurer Lösung, da sie Umlagerungen nicht ausschließt und stellt demgegenüber ein Operieren in verdünnt-neutraler Lösung als wünschenswert hin. Diesen Anforderungen entspricht die in Acetonlösung mit Permanganat ausgeführte Oxydation des Dibromids, aus der die Abwesenheit einer ringförmigen Struktur und die Richtigkeit der diskutierten Formel I unmittelbar gefolgert werden darf.

War somit die Absicht, das Dibenzalacetontetrabromid in besserer Ausbeute in das $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyron überzuführen, auf diesem Wege auch nicht erreicht, so darf das an seiner Stelle gefundene $\alpha\alpha_1$-Dibromdibenzalaceton doch vielleicht als ein Zwischenprodukt angesehen werden. Denn bei der Einwirkung alkoholischen Kalis auf das Dibromid und nachfolgender Spaltung des entstandenen Öles mit Salzsäure läßt sich ein weißer, kristallinischer Körper abscheiden, der durch seine intensiv blau fluoreszierende Lösung in conc. Schwefelsäure als Diphenylpyron[4]) charakterisiert wurde.

Sehr bemerkenswert ist, daß das Dibromdibenzalaceton, obgleich es seiner Formel nach 2 Doppelbindungen aufweist, sich gegen die üblichen Agenzien auf ungesättigte Bindungen ziemlich passiv verhält. Diese eigentümliche Reaktionsträgheit derselben, fast an die Natur aromatischer Doppelbindungen erinnernd, erklärt sich sicherlich aus der schützenden Nachbarstellung des Halogens, welches die ungesättigte

---

[1]) N. Zelinsky, B. 30, 387 (1897).
[2]) V. Markownikoff, B. 30, 1214 (1897).
[3]) B. 36, 1033.
[4]) D. Vorländer und G. A. Meyer l. c. l. c.

Funktion der beiden Äthylenbindungen soweit zu verdecken imstande ist, daß die A. von Bayersche Probe[1]) in wässeriger Lösung völlig versagt, und daß ferner statt 2 nur 1 Mol. Brom angelagert werden kann:

$$C_6H_5CH{=}CBr\,CO\,CBr{=}CH\,C_6H_5\ (+Br_2) \longrightarrow C_6H_5CHBrCBr_2CO\,CBr{=}CH\,C_6H_5.$$

Indessen sind ja viele Fälle bekannt geworden, wo die Zahl der addierten Brommoleküle entweder kleiner war als die der vorhandenen Doppelbindungen,[2]) oder gar eine Anlagerung von Halogen überhaupt nicht[3]) erfolgte. Chlor und Brom verhalten sich in einigen Fällen[4]) verschieden. Die Addition von Brom an das Dibenzalaceton verläuft gleichfalls stufenweise und führt zunächst zum Dibromid,[5]) dann zum Tetrabromid. — Außer der einen Doppelbindung scheint auch das Karbonyl des Dibenzaldibromacetons in seiner normalen Funktion eine Art „chemischer Hinderung“[6]) erfahren zu haben, — eine Erscheinung, die für α-substituierte Ketone bekanntlich sehr charakteristisch ist: Phenylhydrazin reagiert nur unter Abspaltung von Bromwasserstoff, Semicarbazid gibt gleichfalls keine kristallisierbaren Derivate.

Als Analogon des Dibenzaldibromacetons wurde das entsprechende Dichlorid:

---

[1]) A. von Bayer, A. 245, 146 [1888].

[2]) Vgl. z. B. Straus, A. 342, 197.

[3]) D. Vorländer, B. 39 (1) 1024.
J. Schmidt, B. 34, 662.
Valeur, C. 1903. 967.
H. Bauer, B. 37, 3317 (1904); J. pr. [2] 72, 201 (1905).
Biltz, A. 296, 231, 263.
Vgl. auch S. 43: Dibromphoron gibt überhaupt kein Bromadditionsprodukt.

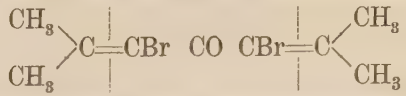
[4]) Finkelstein, B. 43. 1528.

[5]) P. Groebel, B. 36, 1497 (1903).

[6]) H. Rupe und G. Metz C. 1903 (1), 1139.
Vgl. auch Petrenko-Kritschenko, B. 28, 3203. — Fritz Baum, B. 28, 3207.

$$C_6H_5CH{=}CCO\,C{=}CH\,C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

aus beständig[1]), — kann im vorliegenden Falle nur durch oxydativen Abbau des mittleren, bromhaltigen Acetonrestes



nach vorausgegangenem Zerfall primär wohl gebildeter Mesoxalsäure[2]) entstanden sein, da das Aceton selbst, welches aus den beiden seitlichen Resten des Dibromids hervorgehen würde, unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln nie Oxalsäure ergibt.[3]) Infolge sterischer Hinderung durch die benachbarten Substituenten sind im Dibromid beide Doppelbindungen inaktiv geworden, da sich weder 1 noch 2 Mol. Brom anlagern lassen. Die Bildung dieser $\alpha\,\alpha$,-Dihalogenide wurde wiederum ermöglicht auf Grund der spezifischen Wirkungsweise essigsauren Kaliums auf die beiden locker gebundenen Bromwasserstoffmoleküle, während alkoholische Laugen zu einem halogenfreien, öligen Körper führen; durch Spaltung des Öls mit Salzsäure, ebenso wie durch direkte Verseifung des Phorontetrabromids mit Alkalilauge wurde in ganz geringer Ausbeute ein kristallisierendes, stark riechendes Produkt gebildet.

Thermische Zersetzung des Tetrabromids bewirkt unter heftiger Reaktion Entstehung eines flüchtigen, blauen Öles; dieses ist jedenfalls als ein A.-Produkt aufzufassen, da es beim Zusammenbringen mit Wasser unter Entfärbung Bromwasserstoff an dieses abgibt; dem Phoron selbst muß es scheinbar durchaus nahe stehen, weil die gleiche tief dunkelblaue Färbung bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das in Chloroform gelöste Keton sichtbar wird. Zum Unterschied von dem Tetrabromid gibt das Tetrachlorid beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt kein blaues Destillat.

Die Übertragung der in der Einwirkung essigsaurer Alkalien auf Bromadditionsprodukten $\alpha\,\alpha$,-ungesättigter Ketone

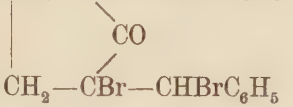
---

[1]) Fr. 25, 587; Chemiker Zeitung 9, Nr. 53.

[2]) Vgl. hierzu Harries, A. 374, 349 [1910]: Bildung von Mesoxaldialdehyd beim Ozonisieren von Phoron.

[3]) Hercs, A. 186, 260.

gegebenen Methode zur Gewinnung α-halogensubstituierter Derivate auf das Tetrabromid des Dibenzaladipinketons[1])



bot insofern neue Gesichtspunkte zum weiteren Studium dieser Reaktion, als hierbei nach meinen Versuchen nicht 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten werden unter Bildung eines den bisher beschriebenen ähnlich zusammengesetzten α-Dibromids; das Tetrabromid verwandelt sich vielmehr unter Abgabe seines gesamten Broms in das halogenfreie Dibenzalcyclopentanon zurück. Einen analogen Fall fand ich später noch beim Tetrabromid des α-Bromdibenzalacetons.[2]) In Eisessiglösung wurde mit Kaliumacetat neben unverändertem Tetrabromid gleichfalls das halogenfreie Keton zurückgebildet; außerdem aber ließ sich noch in geringer Menge eine weiße, bromhaltige, gut kristallisierende Verbindung isolieren, die eine Schwefelsäurefärbung ergab.

II.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid des Dibenzalacetons.

Während es sich in den bisher untersuchten Fällen nur um die Einwirkung von Alkaliacetat auf gesättigte Halogenadditionsprodukte gehandelt hatte, schien es zur weiteren Prüfung dieser Reaktion interessant und wichtig zu sein, nun auch ungesättigte Bromide in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, hauptsächlich um festzustellen, ob auch hier nur die Hälfte des disponibeln Bromwasserstoffs,

---

[1]) D. Vorländer, B. 29, 1886.

[2]) Vgl. ferner P. Pfeiffer, B. 45, 1812, 1816, 1818 [1912].
P. Pfeiffer und E. Kramer, B. 46, 3656, 3657, 3661 [1913].
P. Ruggli, A. 399, 180.
F. Ullmann und L. Klingenberg, B. 46, 714 [1913].

und zwar ebenfalls mit Vorliebe Wasserstoff in α- und Brom in β-Stellung, zum Austritt neigen würde.

Zu diesem Zweck wurde das von P. Groebel gewonnene Dibenzalacetondibromid[1])

$$C_6H_5CH{-}CHCOCH{=}CHC_6H_5$$
$$\quad Br \quad Br$$

in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Natriumacetat gekocht. Wie erwartet, verliert es hierbei nur die Hälfte, also ein Molekül Bromwasserstoff, und das erhaltene Monobromid

$$C_{17}H_{14}OBr_2 = C_{17}H_{13}OBr + HBr$$

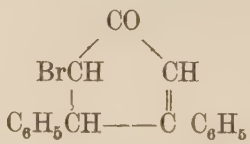
stellt in der Tat die Endstufe der durch essigsaures Alkali erreichbaren Halogenwasserstoffabspaltung dar.

Hierbei ist strukturtheoretisch die Entstehung folgender isomerer Monobromide denkbar:

I. $C_6H_5CH{=}CBr\ COCH{=}CHC_6H_5$

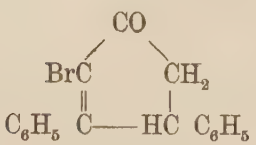
II. $C_6H_5CBr{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$

III. a)



oder

b)



Zu IIIa und b:

Das Vorliegen einer nicht ringförmigen Formel, speziell seine Zugehörigkeit zum Typus des Dibenzalacetons, ergibt sich schon aus der gelben Farbe des Monobromids, seiner orangeroten Lösung in conc. Schwefelsäure und der Fähigkeit, 1 und 2 Mol. Brom schrittweise anzulagern (Tribromid, Pentabromid).

---

[1]) B. 36, 1497 (1903).

Da weiterhin sein Additionsprodukt mit 1 Mol. Brom (Tribromid):

$$C_6H_5CH{=}CCOCH{-}{-}CHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

In demselben Sinne wie die Anlagerung an Doppelbindungen[1]) verläuft also auch die Abspaltung von Halogenwasserstoff, sodaß zwischen beiden durchaus eine Parallele zu ziehen ist. Diese Gesetzmäßigkeit ließ sich an allen in dieser Arbeit beschriebenen Bromiden auffinden, und ist der Grund, warum stets α-Stellung des Broms bevorzugt wird.

Bildung eines Tribromids:

$$C_6H_5CH{=}CBrCOCHBr{-}CHBrC_6H_5$$

und Pentabromids:

$$C_6H_5CHBr{-}CBr_2COCHBr{-}CHBrC_6H_5$$

dokumentiert das Vorliegen zweier Doppelbindungen im Dibenzal-α-bromaceton. Ersteres ist noch schwach gelblich, letzteres rein weiß gefärbt.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen, bisher gewonnenen α-Bromderivate des Dibenzalacetons verdeutlicht den theoretisch interessanten Einfluß der schrittweisen α-Substitution auf die Farbigkeit des ganzen Systems:

$$C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle H}{C}CO\underset{\displaystyle H}{C}{=}CHC_6H_5 \text{ intensiv gelb,}$$

$$C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle Br}{C}CO\underset{\displaystyle H}{C}{=}CHC_6H_5 \text{ wenig schwächer gefärbt,}$$

$$C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle Br}{C}CO\underset{\displaystyle Br}{C}{=}CHC_6H_5 \text{ weißlich-gelb.}$$

Die Einführung von Halogen in Nachbarstellung zum Karbonyl bringt also ein sukzessives Abblassen der ursprünglich gelben Färbung mit sich; doch erweist sich diese hypsochrome Wirkung nicht dem Grade der Substitution proportional, vielmehr erfolgt bei Einführung eines zweiten Bromatoms ein entschieden deutlicherer Übergang von gelb zu fast weiß als bei der Überführung in das α-Monobromsubstitutionsprodukt, dessen Farbe nur wenig heller erscheint als die des halogenfreien Dibenzalacetons.

---

[1]) A. 306, 123; 320, 68.

Ebenso wie das Tribromid geht auch das Pentabromid unter der Einwirkung essigsauren Natriums in das Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton über:

$$C_6H_5CHBr—CBr_2COCHBr—CHBrC_6H_5 \xrightarrow{-HBr-Br_2} C_6H_5CH=CBrCOCBr=CHC_6H_5$$

— eine Reaktion, die nur so gedeutet werden kann, daß 1 Mol. Bromwasserstoff gleichzeitig mit 1 Mol. Brom austreten (vgl. S. 19).

Gegen weitere Einwirkung von essigsaurem Alkali ist das Monobromid ebenso wie schon das Dibenzaldibromaceton recht widerstandsfähig. Nach 12stündigem Kochen mit Pyridin ebenfalls noch gänzlich unverändert, gelingt es erst mit Hülfe alkoholischer Kalilauge ein völlig halogenfreies Produkt zu erhalten; durch sofortige Aufnahme eines Moleküls Wasser[1]) geht indessen das intermediär entstandene Acetylenderivat in ein β-Diketon über:

$$C_6H_5CH=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}CO\,CH=CHC_6H_5 \xrightarrow{-HBr} C_6H_5C\equiv CCOCH=CHC_6H_5;$$

$$\xrightarrow{+HOH}$$

$$C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CHCOCH=CHC_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5COCH_2COCH=CHC_6H_5$$

Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt dieses in Acetonphenon und Zimtsäure, und daraus ergibt sich gleichzeitig mit den üblichen Reaktionen der β-Diketone (Eisenchloridfärbung, Löslichkeit in Natronlauge) seine Zugehörigkeit zu dieser Klasse von Verbindungen und seine oben angegebene Struktur als Cinnamoylacetophenon. Es kann also nicht einfacher Ersatz von Brom durch Hydroxyl bei seiner Bildung stattgefunden haben — denn dann müßte ja ein 1,2 Diketon entstanden sein —, sondern der Reaktionsverlauf muß in der Tat im Sinne obiger Gleichungen zum Cinnamoylacetophenon

[1]) Eine solche Addition erfolgt nach genau denselben Gesetzen wie; an Aethylen- auch an Acetylenbindungen: A. Michael, B. 19 (1), 1380 E. Erlenmeyer, A. 287, 23; D. Vorländer, A. 320, 68 (1901).

geführt haben. Auf Grund seiner Entstehungsweise aus einem α-Bromdibenzalaceton, in dem die Nachbarstellung des Broms zum Carbonyl ja sichergestellt wurde, und seiner Identifizierung als β-Diketon ergibt sich ein auf obiger experimenteller Basis gewonnener, neuer Gesichtspunkt für die Betrachtung ähnlicher Verhältnisse: Nicht überall, wo durch Bromwasserstoffentziehung mit alkoholischem Kali Bildung eines β-Enols beobachtet wurde, muß auch, wie man es bisher zu tun pflegte, vorherige β-Stellung des Broms a priori angenommen werden; es kann vielmehr sehr wohl aus einem α-Bromid, wie oben gezeigt wurde, auch ein β-Enol entstehen. Damit dürfte jedenfalls eine der Hauptstützen für die β-Struktur der Monobromide von Ruhemann und J. Wislicenus (vgl. S. 13) fallen, und auch hier die Annahme eines als Zwischenprodukt gebildeten Acetylenderivates die beste Erklärung bieten.[1])

In neuster Zeit ist das Diketon noch auf zwei anderen Wegen dargestellt worden:

1. Ryan und Dunlea[2]) ließen Zimtsäureester auf Acetophenon unter Zusatz von Natriumamid einwirken (Umkehr der oben mit Natronlauge ausgeführten Spaltung).

2. Hiemesch[3]) erhielt es durch Kondensation von Benzoylacetonnatrium mit Zimtsäurechlorid und Spaltung des Acetylbenzoylcinnamoylmethans. Beide Produkte sind bis auf eine geringe Schmelzpunktsdifferenz (nach Hiemesch) miteinander identisch. Auch der Vergleich des auf letzterem Wege gewonnenen Cinnamoylbenzoylmethans mit dem aus Dibenzal-α-bromaceton dargestellten Cinnamoylacetophenon ergab in jeder Beziehung vollständige Übereinstimmung.

---

[1]) Vgl. hierzu auch die Entstehung von Acetophenon aus α- und ω-Bromstyrol:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH{=}CHBr \\ C_6H_5CBr{=}CH_2 \end{matrix}\right\} \rightarrow \underset{\text{Phenylacetylen}}{C_6H_5C{\equiv}CH} \rightarrow C_6H_5COCH_3$$

S. Reich und S. Koehler, B. 46, 3737 [1913].

[2]) C. 1913 (2), 2040; Proc. of the Royal I. Acad. 32 B, 1–8.

[3]) B. 47, 116 [1914].

Als ungesättigtes 1,3-Diketon mußte es fernerhin dem von Lampe und Milobędzka[1]) dargestellten Cinnamoylaceton:

$$C_6H_5CH{=}CH\,CO\,CH_2CO\,CH_3$$

durchaus nahestehen. In der Tat zeigt es neben den allgemeinen Reaktionen der β-Diketone bezw. Ketoënole eine auch für jenes charakteristische, gelbliche Färbung und grüne Fluoreszenz seiner Lösung in conc. Schwefelsäure, die merkwürdigerweise weder von Ryan und Dunlea noch von Hiemesch beobachtet wurde.

Zum Nachweis der vorhandenen Doppelbindung ließ sich ein Bromadditionsprodukt gewinnen

$$C_6H_5COCH_2COCHBr{-}CHBrC_6H_5$$

in dem auf Grund seiner Eisenchloridfärbung und Löslichkeit in Alkalilauge die Ketoënolgruppierung noch vorhanden sein muß. Die durch Einführung einer zweiten Karbonylgruppe bedeutend gesteigerte Reaktionsfähigkeit des ganzen Systems macht sich in sofortiger Entfärbung bei der Einwirkung des Broms auf das Diketon bemerkbar und zeigt sich ferner an der infolge stärker chromophorer Wirkung zweier Karbonylgruppen[2]) immer noch gelblichen Färbung des Dibromids.

---

[1]) Studien über Kurkumin, B. 46, 2238 [1913].

[2]) Vgl. dagegen z. B. das weiße Dibenzalacetondibromid:

$$C_6H_5CH{=}CH\,|\,CO\,CHBr{-}CHBr\,C_6H_5$$
$$C_6H_5CO{-}CH_2\,|\,CO\,CHBr{-}CHBr\,C_6H_5$$

B. Experimenteller Teil.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff wurde im allgemeinen so ausgeführt, daß die Bromadditionsprodukte der Ketone mit Alkohol, seltener Eisessig, unter Zusatz der äquivalenten Menge Alkaliacetat zum Sieden erhitzt wurden. Je nach Löslichkeit derselben ist Natrium- oder Kaliumacetat vorzuziehen, da in dem einen Fall an dem Verschwinden der schwerlöslichen Bromide unter Entstehung von Bromnatrium und von halogenwasserstoffärmeren, gleichfalls alkohollöslichen Produkten das allmähliche Fortschreiten der Reaktion erkannt werden kann, die dann nahezu beendet ist, wenn vollständige Lösung beider Komponenten stattgefunden hat, während andererseits wiederum bei leichtlöslichen Bromiden die Anwendung von Kaliumacetat anzeigt, ob und in welchem Maße die Umsetzung überhaupt eintritt; vermehrt sich die Menge des abgeschiedenen Bromkaliums nicht mehr, so ist auch hier der Verlauf der Abspaltung zu einer gewissen Grenze gelangt.

Indessen ergab sich aus mehreren vergleichsweise angestellten Versuchen, daß die Verwendung von Kaliumacetat weder in Bezug auf Schnelligkeit der Reaktion noch Beschaffenheit der Ausbeute dem essigsauren Natrium gegenüber irgendwelche Vorteile bietet, besonders wenn man anstatt des gewöhnlich benutzten, geschmolzenen Salzes das durch Entwässern bei etwa 150° gewonnene, gleichfalls wasserfreie, rhombische Produkt anwendet.[1]) Man vermeidet auf diese

[1]) D. Vorländer und O. Nolte, B. 46, 3199, 3202 [1913].

Weise die Verunreinigung des Reaktionsproduktes durch beim Schmelzen stets entstehende färbende Substanzen und Zersetzungsprodukte; ausserdem geht beim Auflösen in Alkohol das geschmolzene Natriumacetat doch zunächst in die rhombische, aktivere Modifikation über.[1])

Die Einwirkung von Kaliumacetat auf Tetrabromide ungesättigter Ketone war bereits von V. Bertleff[2]) kurz untersucht worden. Er kam hierbei zu dem Ergebnis, daß aus Dibenzalacetontetrabromid 2 Mol., aus Dibenzaladipinketontetrabromid 3—4 Mol. Bromwasserstoff abgespalten werden; es gelang ihm indessen nicht, die zugehörigen, teilweise entbromten Ketone in kristallisierter Form zu erhalten. Meine Versuche, ohne vorherige Kenntnis der Bertleffschen Arbeiten unternommen, bestätigen dessen Angaben vollkommen; ich konnte indessen aus dem Reaktionsprodukt in allen Fällen gut kristallisierende Körper herausarbeiten und sie als α-bromsubstituierte Derivate der entsprechenden Ketone charakterisieren.

I. Halogenwasserstoffabspaltung aus Tetrahalogenadditionsprodukten der Ketone.

a) Dibenzalaceton.[3])

1. Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton.

$$C_6H_5CH=CBrCOCBr=CHC_6H_5$$

5,55 g feingepulvertes Dibenzalacetontetrabromid[4]) (1 Mol.) werden mit 3,5 g entwässertem Natriumacetat und 200 ccm Weingeist am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es

---

[1]) D. Vorländer und O. Nolte, B. 46, 3207 [1913].

[2]) V. Bertleff, Dissertation Halle a. S. 1908, 61—65.

[3]) Darstellung nach Gustav Meyer, Dissertation Halle 1908, S. 11.

[4]) Claisen und Ponder, A. 223, 142 [1884]; B. 14, 2461 [1881].

setzt allmählich eine Bromwasserstoffabspaltung ein, bei deren Fortschreiten das Tetrabromid mehr und mehr in Lösung geht, bis schließlich nach etwa einstündigem Kochen vollständige Klärung der ganzen Mischung unter Bildung des leichter löslichen neuen Dibromids und gleichfalls alkohollöslichen Bromnatriums eingetreten ist. Man hält noch ungefähr 15 Minuten im Sieden, destilliert dann die Hauptmenge des Alkohols ab und gießt in warmes Wasser. Die ausfallende, zunächst halbfeste Masse erstarrt bald kristallinisch; sie wird abfiltriert, bis zum Verschwinden der durch die Anwesenheit von saurem essigsauren Kalium bedingten sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 3,1—3,4 g, entsprechend etwa 87 % der Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurden 2,2 g analysenreines, bei 97°—97,5° schmelzendes Dibromid erhalten.

I. 0,2290 g gaben 0,4403 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
I. 0,1935 g gaben in 10 ccm reinem Benzol (d_{14}=0,893) eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,295°.
II. 0,2299 g gaben 0,4400 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
II. 0,3403 g gaben in 10 ccm reinem Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,500°.
III. 0,1934 g gaben 0,1854 g Ag Br nach Carius.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{17}H_{12}OBr_2$	I	II	III
C	52,04	52,44	52,20	—
H	3,09	3,22	3,23	—
Br	40,78	—	—	40,80
Mol.-Gew.	392	367	381	—

Das in kaltem Methyl- und Aethylalkohol schwer, in warmem Alkohol leichter lösliche, mit Wasserdampf kaum flüchtige Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton kristallisiert beim Erkalten der intensiv gelb gefärbten, weingeistigen Lösung sofort in großen, glitzernden, prismatischen Nadeln von gelblichweißer Farbe; sie sind leicht löslich in Aceton, Chloro-

form, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Pyridin, weniger in Äther, Essigester, Eisessig, schwer löslich in Amylalkohol und Ligroin. Conc. Schwefelsäure gibt eine gelbliche Färbung, die allmählich beim Stehen oder Erwärmen in ein lichtes Braun übergeht.

Kaliumpermanganat wird in wässriger alkalischer oder saurer Lösung auch in der Siedehitze nicht reduziert. Alkalien, Alkalikarbonate, alkoholisches Ammoniak, ja selbst kochendes Pyridin oder alkoholische Silbernitratlösung sind ohne Einfluß auf das Dibromid. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1 Stunde erhitzt, läßt es sich aus dem teilweise verharzten Rückstand unverändert wiedergewinnen; Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig bei 97°.

Die Einwirkung von Aminen richtet sich zunächst wohl gegen das Brom. Mit Anilin, Dimethyl- und Diaethylanilin, Phenylhydrazin in ätherischer Lösung scheiden sich nur die schön kristallisierenden Hydrobromide der Amine ab, deren wässerig-salpetersaure Lösung sofort mit Silbernitrat eine Fällung ergab. In Lösungen von Eisessig oder Alkohol wurden mit Phenylhydrazin braune, nicht kristallisierende Produkte erhalten. Mit Semicarbazid und Hydroxylamin konnten nach den üblichen Methoden aus dem Dibenzaldibromaceton keine Derivate gewonnen werden. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Hydroxylaminhydrochlorid ($3^1/_2$ Mol.) und Soda (5 Mol.) nach Auwers[1]) wurde zwar nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung ein Produkt erhalten, welches sich beim Ansäuern mit Essigsäure amorph abschied und zum größten Teil in Natronlauge sowie Salzsäure löste, doch konnte es weder selbst, noch als Pikrat oder Oxalat in kristallisierter Form gewonnen werden. Mit überschüssiger Natronlauge ließ sich hierbei wenigstens die Bildung einer gelblichweißen, amorphen Benzoylverbindung nach Schotten-Baumann feststellen. Auch

[1]) B. 22, 604 [1889].

diese Versuche verlaufen alle unter teilweiser Abgabe des α-ständigen Broms, welches sich im wässerigen Filtrat leicht nachweisen läßt.

Jodnatrium in Aceton ist ohne Wirkung.[1])

Bei der Darstellung des Dibromdibenzalacetons nach dem angeführten Verfahren empfiehlt es sich nicht, mehr als höchstens die dreifache angegebene Menge an Tetrabromid auf einmal zu verarbeiten, da sonst zu langes Erhitzen notwendig wird, wobei ein Teil weitergehende Spaltung erleidet.

In derselben Weise wie essigsaures Natrium wirkt auch Kaliumacetat ein:

Aus 5,55 g Tetrabromid und 4 g Kaliumacetat in 200 ccm Weingeist wurden nach einstündigem Kochen neben demselben Dibromid 2,0 g KBr erhalten statt der für 2 Mol. HBr berechneten Menge von 2,2 g KBr.

Auch nach längerem Kochen der alkoholischen Mischung selbst unter Anwendung überschüssigen Alkaliacetates geht die Reaktion nicht wesentlich über die Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff hinaus, und nach tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler bestand das Produkt aus immer noch stark halogenhaltigen, nicht kristallisierenden Harzmassen. In Eisessiglösung ist infolge Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung eine schnellere:

5,55 g Tetrabromid, 3,5 g Natriumacetat und 50 ccm Eisessig durften nur 20 Minuten am Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt werden, um das bei 97—97,5° schmelzende Dibromid zu erhalten; anderenfalls fand auch hier starke Zersetzung statt.

Die Einwirkung von Aminen auf das Dibenzalacetontetrabromid führt zu dem gleichen Dibenzaldibromaceton.

Das Tetrabromid wurde mit etwa der zehnfachen Menge Pyridin unter öfterem Umschwenken 3—4 Tage in Berührung gelassen, wobei bromwasserstoffsaures Pyridin aus-

---

[1]) Dies läßt nach Finkelstein, B. 42 (2), 1528 [1910] auf Halogen an doppeltgebundenem Kohlenstoffatom schließen.

kristallisiert. Dieses löst sich beim Eintragen in sehr verdünnte Schwefelsäure unter gleichzeitiger Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags, der nach dem Waschen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst wurde. Es scheiden sich große, gelblich-weiße Prismen (Smp. 97—97,5°) aus, die in Kristallform und Löslichkeit vollständig mit dem aus Tetrabromid und Natriumacetat gewonnenen Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton identisch waren; der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Eine erneute Halogenbestimmung nach Carius bestätigte die Übereinstimmung beider:

0,1605 g gaben 0,1541 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{12}OBr_2$:	Gefunden:
Br: 40,78	Br: 40,86.

Die Einwirkung von Natriumacetat auf das später beschriebene Dibromid und Tetrabromid des Dibenzalmonobromacetons ergibt ebenfalls Dibenzaldibromaceton.

Hatten somit sämtliche bisher angewandte Methoden erwiesen, daß das Dibromid bei der durch alkalische und saure Agentien bewirkten Halogenwasserstoffabspaltung aus verschiedenen Bromaddukten des Dibenzalacetons als Endprodukt auftritt und der Entziehung seiner letzten beiden Moleküle Bromwasserstoff ziemlichen Widerstand entgegensetzt, so gelingt es, auch diese endlich mit alkoholischem Kali herauszuspalten. Die Reaktion erfolgt unter Ausscheidung von Bromkalium, doch ist das zurückbleibende Öl — wahrscheinlich ein Diënol, da Eisenchlorid- und Schwefelsäurefärbung — nicht kristallisierbar. Mit Salzsäure (d=1,1) mehrere Stunden gekocht, ließ sich etwas $\alpha\alpha$,-Diphenylpyron gewinnen, erkennbar an der blauen Fluoreszenz seiner Lösung in conc. Schwefelsäure.

Reduktion des Dibenzaldibromacetons mit Jodwasserstoffsäure.

5 g Dibromid, 6 g roter Phosphor und 50 ccm Jodwasserstoffsäure (d=1,7) wurden 6 Stunden in einem mit

Asbestpapier und Wasserglas am Rückflußkühler befestigten Rundkolben zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gelb gefärbte, klare Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung versetzt und solange mit Wasserdampf abgeblasen, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen, die dann in der gekühlten Vorlage zu rein weißen Kristallen erstarrten; Ausbeute 1,1 g. Das Reduktionsprodukt schmilzt im rohen Zustand bei 45°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Aceton-Wasser schließlich bei 46°. Schmelzpunkt für Diphenylcyclopentan[1]) 47°. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Diphenylcyclopentenolon[2]) dargestellten Präparat, welches dieselbe Kristallform (weiße, lange Nadeln, bisweilen auch kurze, derbe Prismen[2]) aufwies, zeigte keine Depression; conc. Schwefelsäure ergab keine Färbung. Der Kohlenwasserstoff war in Sodalösung unlöslich, vollkommen halogenfrei und beständig gegen Permanganat.

Oxydation des Dibenzaldibromacetons mit Permanganat.

Entscheidend für die nicht ringförmige Konstitution des Dibromids ist sein Verhalten bei der Oxydation.

3,9 g Dibromid werden in einem halben Liter über Permanganat destilliertem und getrocknetem Aceton[3]) gelöst und unter Eiskühlung innerhalb etwa 2 Stunden mit 4,5 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Es tritt sofort Entfärbung ein, und erst nach Zugabe der ganzen Menge bleibt die Rotfärbung kurze Zeit bestehen. Das Mangansuperoxyd wird abgesaugt und mehrmals mit frischem Aceton nachgewaschen.

a) Die Acetonlösung hinterläßt nach dem Abdestillieren auf dem Wasserbade ein gelbes Öl, welches stark nach Benzaldehyd riecht; durch Schütteln seiner ätherischen Lösung

---

[1]) Japp und Burton, C. 1887, 386; C. 1896 (II), 171. Chem. News 73, 253 [1896]; J. Chem. Soc. 51, 423 [1887]; 71, 131 [1897].

[2]) Dissertationen von v. Liebig und Metge, Halle a. S. 1904.

[3]) Z. Methode vgl. Sachs, B. 34, 501 [1901].

mit Soda von geringen Mengen Benzoësäure befreit, läßt sich der Aldehyd mit Wasserdampf abblasen und im Destillat durch seine Kondensationsfähigkeit mit Adipinketon[1]) leicht identifizieren; Schmelzpunkt des entstandenen Dibenzalcyclopentanons 187°.

Bei der Wasserdampfdestillation bleibt ein geringer, nicht flüchtiger Anteil im Kolben zurück; er war unlöslich in Sodalösung, stark halogenhaltig und zeigte die charakteristische, lichtbraune Schwefelsäurefärbung des unveränderten Ausgangsproduktes.

b) Der mit Aceton mehrmals gewaschene Mangansuperoxydrückstand enthält die sauren Oxydationsprodukte teils an Kalium teils an Mangan gebunden. Nach gründlichem Auskochen mit Wasser werden die vereinigten Filtrate eingeengt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fallen weiße Flocken einer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Säure aus (Rohprodukt 1,4 g); sie wurden mit Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten desselben mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert: mikroskopisch-kleine, schlecht ausgebildete Kristalle, welche unscharf bei 110—114° sinterten. Obwohl hier der Esterprobe zufolge unzweifelhaft Benzoësäure vorlag, so zeigte doch die Form der Kristalle mit den breiten, gezackten Blättchen reiner Benzoësäure verglichen zunächst keine Ähnlichkeit.[2])

---

[1]) Vorländer und Hobohm, B. 29, 1840 [1896]; Schmelzpunkt angegeben zu 189°.

[2]) Vollständige Veränderung des Aussehens und starke Erniedrigung des Schmelzpunktes durch minimale Verunreinigungen ist bekanntlich eine für Benzoësäure sehr charakteristische Erscheinung, die sich indessen nicht nur bei der Säure selbst zeigt, sondern auch auf die Kristallform und Löslichkeit ihrer Salze in dem Maße überträgt, daß eine solche nicht ganz reine Benzoësäure Laurent, Kolbe und Lautermann (A. 115, 188), selbst Kekulé veranlaßte, sie als ein besonderes Isomeres der Benzoësäure gegenüberzustellen; erst später gelang es Reichenbach und Beilstein (A. 132, 309), diese sogenannte „Salylsäure“ von Kolbe und Lautermann als Benzoësäure zu identifizieren; vgl. auch Fittig, A. 320, 222.

Erst nachdem die Säure durch erneutes Auflösen in Soda und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure von anhaftendem Halogen befreit war, kristallisierte sie schließlich aus viel Wasser beim langsamen Abdunsten in den oben beschriebenen Formen der reinen Benzoësäure; gleichzeitig hatte sich auch der Schmelzpunkt bis auf etwa 3° unterhalb des in der Literatur angegebenen erhöht. Die Esterprobe bewies aufs neue vollkommen einwandfrei das Vorliegen von Benzoësäure.

Daneben ließ sich außerdem noch in den wässerigen Auszügen des Mangansuperoxydrückstandes Oxalsäure — entstanden bei weiterer Oxydation primär gebildeter Mesoxalsäure[1]) — durch die Unlöslichkeit ihres Calciumsalzes in Essigsäure nachweisen.

Bromaddukt des Dibenzaldibromacetons.

$C_6H_5CHBr—CBr_2CO\,CBr=CHC_6H_5$

a) Einwirkung von Brom.

Zu einer Lösung von 2,4 g Dibromid in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden ohne Kühlung 0,98 g Brom in fünfprozentiger Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugegeben. Nach dreitägigem Stehen im diffusen Licht ist meistens Entfärbung eingetreten, ohne daß Bromwasserstoff in sichtbaren Mengen entweicht, und gleichzeitig haben sich große, harte Prismen des neuen Additionsproduktes ausgeschieden. Beim Abdunsten des Chlorkohlenstoffs im Vacuum hinterbleibt das Bromid in einer Ausbeute von 2,6 g, entsprechend 77% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes (165—170°) steigt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Aceton-Wasser und bleibt bei 184—185° (Zersetzung) konstant; von etwa 145° an beginnt das Bromid sich gelb zu färben.

I. 0,1341 g gaben 0,1832 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.
II. 0,1357 g „ 0,1849 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.
III. 0,1232 g „ nach Carius 0,1682 g Ag Br.

[1]) Vgl. Harries A. 374, 351 [1910]:
Dibenzalaceton mit Ozon behandelt ergibt Mesoxaldialdehyd.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{17}H_{12}OBr_4$	I	II	III
C: 36,97	37,27	37,15	—
H: 2,20	2,47	2,51	—
Br: 57,94	—	—	58,09

Das Dibenzaldibromacetondibromid kristallisiert aus Alkohol in weißen, langen, rechteckigen Prismen, welche sich leicht in Benzol und Aceton, spielend in Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen, weniger gut in Eisessig, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, schwer in Petroleumäther. Conc. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

b) Einwirkung von Phosphorpentabromid ergibt dasselbe Bromadditionsprodukt:

Zu einer Lösung von 1 g Dibromid in 12 ccm trockenem Benzol wurde 1,1 g (= 1 Mol.) Phosphorpentabromid hinzugegeben und einige Minuten im Sieden erhalten. Die braungefärbte, beim Abkühlen sofort erstarrende Lösung wird über Paraffin vom Benzol befreit, und der kristallinische Rückstand mit wenig Ligroin ausgekocht; Rohausbeute 1,3 g; lange Prismen aus Alkohol-Aceton-Wasser; Schmelzpunkt 184—85° (Zersetzung).

Halogenbestimmung nach Carius:

0,1582 g gaben 0,2158 g Ag Br .

Berechnet für	Gefunden
$C_{17}C_{12}OBr_4$	
Br: 57,94	58,02.

Dieses Bromid war also mit dem oben erhaltenen Tetrabromid völlig identisch. Das Gemisch beider zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Bei Anwendung von 2 und 3 Mol. Phosphorpentabromid und längerem Erwärmen wurde stets dasselbe Produkt erhalten; auch die Einwirkung von 2 Mol. Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung führte selbst nach dreiwöchentlichem Stehen nicht zu einem Hexabromid.

Aus der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung des Dibromids in Eisessig wurde dasselbe nach vierwöchentlichem Stehen unverändert wieder abgeschieden.

Umsetzung des Dibenzaldibromacetons mit Cyankalium.

Die Lösung von 2,5 g Dibromid in 100 ccm Weingeist und 20 ccm Äther wurde gelinde erwärmt, mit einer Lösung von 2,5 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser auf einmal versetzt und sofort geschüttelt. Das Gemisch färbt sich gelb und dunkelt dann innerhalb etwa sechsstündigen Stehens noch weiter nach. Von geringem Niederschlag wird dann getrennt, und der Alkohol abgedunstet, nicht abdestilliert, da jede unnötige Erwärmung der alkalisch reagierenden Flüssigkeit die Ausbeute vermindert. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser bis zum Verschwinden der Halogensilberfällung hinterbleibt schließlich ein braunes, meist öliges Produkt, welches beim Verreiben mit Benzol kristallinisch erstarrt; Ausbeute 0,95 g; aus Aceton-Wasser oder besser Benzol kristallisiert die neue Verbindung in Form feinster, oft zentrisch gruppierter, rein weißer Nädelchen, beim langsamen Abdunsten einer alkoholischen Lösung in stark lichtbrechenden, schief abgeschnittenen, prismatischen Säulen; Schmelzpunkt 158—60° (Zers.). Qualitativ läßt sich Brom und Stickstoff sicher nachweisen.

I. 0,1843 g gaben 0,0622 g H_2O.
II. 0,1106 g „ 0,2492 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.
III. 0,1378 g „ nach Carius 0,0754 g Ag Br.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{17}H_{12}OBr(CN)$	I	II	III
C: 63,90	—	61,46	—
H: 3,59	3,78	4,11	—
Br: 23,63	—	—	23,28

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, weniger in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Benzol und Schwefelkohlenstoff;

fast unlöslich in Ligroin, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Conc. Schwefelsäure gibt eine dunkelrotviolette Färbung, die nach mehrstündigem Stehen völlig verschwindet; beim Zufügen von Wasser entsteht keine Fällung. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird entfärbt unter Bildung eines gut kristallisierenden Additionsproduktes. Eisenchlorid ruft keine Farbveränderung hervor. Permanganat oxydiert in saurer und alkalischer Lösung; dabei tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. In Natronlauge in der Kälte ebenso in Soda ist die neue Verbindung unlöslich.

Bei Anwendung der halben oder doppelten Gewichtsmenge Cyankalium sind die Ausbeuten geringer.

Die nach dem Ausäthern zurückbleibende cyanalkalische, tief dunkelbraune Flüssigkeit enthält noch Produkte, die erst beim Ansäuern zur Abscheidung gelangen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beobachtet man folgenden Vorgang:

Sowie die Flüssigkeit eben saure Reaktion angenommen hat, erscheint eine schwache gelbliche Trübung, die schnell zunimmt und sich dabei im Laufe von etwa 10 Sekunden in leuchtend rote Flöckchen verwandelt. Diese lassen sich völlig mit Äther ausziehen, hinterbleiben jedoch nach dem Abdunsten als amorpher, dunkelroter Lack, der sich in Natronlauge wieder mit gelber Farbe auflöst. Die Bildung ähnlicher rotgefärbter Produkte bei der Umsetzung von Cyankalium mit verschiedenen Chloriden ist bereits von Nef[1]) beobachtet worden.

2. Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dichloraceton.

$$C_6H_5CH=CClCOCCl=CHC_6H_5$$

In gleicher Weise wie das Tetrabromid reagiert auch das Tetrachlorid des Dibenzalacetons[2]) mit essigsaurem Alkali.

[1]) J. U. Nef, A. 287 [1895]: „Über das zweiwertige Kohlenstoffatom", S. 308, besonders 309 und 323.

[2]) Darstellung nach G. A. Meyer, Dissertation Halle a. S. 1908 S. 35.

Aus 3,75 g (1 Mol.) und 3,3 g (4 Mol.) wasserfreiem Natriumacetat wurden nach dem früher (S. 27) angewandten Verfahrens 1,8 g analysenreines Dichlorid erhalten; Schmelzpunkt 111°—111,5°.

I. 0,1182 g gaben 0,2924 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
II. 0,1284 g „ 0,3179 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.
III. 0,1307 g „ nach Carius 0,1228 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{17}H_{12}OCl_2$	I	II	III
C: 67,33	67,45	67,51	—
H: 4,00	4,25	4,21	—
Cl: 23.40	—	—	23,25

Aus seiner gelbgefärbten, alkoholischen Lösung scheidet sich das Dibenzaldichloraceton in fast rein weißen Prismen von seidenartigem Glanz ab. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Dibromid (S. 28).

Conc. Schwefelsäure ergibt Rotfärbung.

b) Dianisalaceton.

Di-p-methoxy-dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton.

$$CH_3O \cdot C_6H_4CH=CBrCOCBr=CHC_6H_4 \cdot OCH_3$$
(1,4) (1,4)

wurde durch Einwirkung von kaltem Pyridin oder Natriumacetat in Alkohol bzw. Eisessig auf das Tetrabromid des Dianisalacetons nach den bisher benutzten Methoden erhalten. Es hinterblieb als gelbes, nach Anisaldehyd riechendes Öl, welches erst nach längerem Stehen im Exsikkator und nach Verreiben mit Methylalkohol kristallinisch erstarrt. Beim Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel unter Zusatz von Tierkohle scheiden sich gelbliche, vierseitige Prismen aus; Schmelzpunkt 101°.

Conc. Schwefelsäure gibt eine rotgefärbte Lösung.

I. 0,1218 g gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.
II. 0,1437 g „ 0,1202 g AgBr } nach Carius.
III. 0,1509 g „ 0,1255 g AgBr }

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3Br_2$	Gefunden
C: 50,43	49,95
H: 3,57	3,55
Br: 35,36	35,59; 35,39

Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, spielend in Chloroform und Benzol; fast unlöslich in Ligroin.

c) Phoron.

Die Darstellung des Phorons ($Sdp._{760}$ 195—96°, Schmelzpunkt 28°) erfolgte im allgemeinen nach den Angaben von A. v. Bayer[1]) und Claisen[2]) durch Sättigen von Aceton mit Salzsäure und Zerlegen der entstandenen Hydrochloride des Phorons[3]) und Mesityloxyds mit Natronlauge. Das Gemenge beider wird durch Destillation getrennt; die Fraktion 140° —180° soll hierbei aus einem schwer trennbaren Gemisch von Mesityloxyd und Phoron bestehen[4]); es gelang mir indessen, auch diesen Teil unter Anwendung eines Hempelaufsatzes restlos aufzuarbeiten, wobei er zunächst in eine von 140 - 160° und 160—180° siedende Fraktion zerlegt wurde; die Gesamtausbeuten aus 1500 g Aceton betrugen schließlich 235 g Phoron und 327 g rohes Mesityloxyd, entsprechend 15,7% und 21,8% des angewandten Acetons.

Phorontetrabromid

dargestellt nach Claisen durch Bromieren des Ketons in Schwefelkohlenstoff[5]). Ausbeute quantitativ; Schmelzpunkt 87—88°. Um über die Haftfestigkeit des Broms Aufschluß

---

[1]) A. v. Bayer, A. 140, 301 [1866].
[2]) Claisen, A. 180, 1 [1876].
[3]) D. Vorländer, B. 36, 3536 [1903].
[4]) A. v. Bayer, l. c. 301.
[5]) Claisen, l. c. 12.

zu erhalten, wurden zuerst einige orientierende Vorversuche angestellt:

a) Mit Zinkstaub in Benzollösung unter Zusatz einer Spur Jod 20 Stunden gekocht, wurde das Tetrabromid völlig entbromt.

Nach dem Filtrieren vom Zink und Zinkbromid und Abdestillieren des Benzols Sdp. 760 mm 196° im Kapillarröhrchen; beim Einstellen in Eis erstarrt das Keton völlig.

b) Ebenso quantitativ erfolgte auch die Abspaltung durch alkoholisches Natron:

3 g Tetrabromid wurden mit einer zur Abspaltung des gesamten Broms hinreichenden Menge titrierter, alkoholischer Natronlauge (= 0,6039 g Na) und 50 ccm Weingeist 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gegossen, das Öl durch Ausäthern von der wässerigen Schicht getrennt, und diese zusammen mit den Waschwässern auf 500 ccm verdünnt.

Zur Titration nach Volhard mit Silbernitrat und $\frac{1}{10}$ Rhodanammoniumlösung (F = 0,1087) wurden je 50 ccm hiervon abgemessen:

I. Zugegeben 3,522 ccm $\frac{1}{1}$ Silbernitratlösung
Zurücktitriert mit
$8{,}80 \cdot 0{,}1087 = \underline{0{,}957 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ Rhodanlösung}}$
2,565 ccm.

II. Zugegeben 3,555 ccm $\frac{1}{1}$ Silbernitratlösung
Zurücktitriert mit
$9{,}05 \cdot 0{,}1087 = \underline{0{,}984 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ Rhodanlösung}}$
2,571 ccm.

Berechnet für die Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff
Br = 2,095 g
Gefunden: I. Br = 2,050 g
II. Br = 2,056 g.

Resultat: Bei der Umsetzung des Tetrabromids mit alkoholischer Lauge wird das gesamte Brom als Bromnatrium abgespalten.

1. $\alpha\alpha_1$-Dibromphoron.

Das Tetrabromid (1 Mol.) wurde mit 4 Mol. Kaliumacetat in alkoholischer Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren vom Bromkalium wurde der Alkohol abgedunstet, und die ausgeschiedenen großen, prismatischen Kristalle auf Ton gepreßt; durch Waschen mit Äther von anhaftendem Öl befreit, erwiesen sie sich als wasserlöslich und zeigten saure Reaktion; beim Glühen auf dem Platinblech hinterblieb ein alkalischer Rückstand, der als Kaliumcarbonat identifiziert wurde.

Hieraus folgte notwendigerweise das Vorliegen eines sauren Kaliumsalzes einer organischen Säure; nach der Äquivalentgewichtsbestimmung handelte es sich um saures essigsaures Kalium; Smp. 145° [1])

I. 0,2283 g verbrauchten 11,37·0,1271 ccm Barytwasser
II. 0,2122 g „ 10,56·0,1271 ccm „

Berechnet für $CH_3COOH \cdot CH_3COOK$: 158,2
Gefunden: 158,1; 158,1.

Aus der Bildung des sauren Kaliumacetats folgte somit, daß nur teilweise Bromwasserstoffabspaltung stattgefunden haben kann.

Um diese vollständiger verlaufen zu lassen boten sich zunächst folgende zwei Wege:

I. Länger fortgesetztes Kochen;

II. Anwendung eines großen Uberschusses von Kaliumacetat.

Zu I.:

4,58 g Tetrabromid und 4 Mol. Kaliumacetat ergaben:

---

[1]) Melsens A. 52, 274 gibt den Schmelzpunkt 148° an; ich fand an dem oben gewonnenen wie einem synthetischen Präparat 145°.

Nach 90 Minuten 2,5 g KBr=52,5% HBr

Nach insgesamt 10 Stunden { 0,5 g „ =10,5% HBr
0,4 g „ = 8,4% HBr

71,4% HBr[1])

Es ergibt sich hieraus, daß die Bromwasserstoffabspaltung nicht mit gleichförmiger Geschwindigkeit verläuft, und daß ferner selbst nach andauerndem Kochen keine halogenfreien Endprodukte zu erhalten sind. Die nach dem langen Erhitzen schon größtenteils verharzten, nicht kristallisierbaren, braunen Öle sind jedenfalls stets bromhaltig.

Zu II. Bei einem anderen Versuch wurden 4,58 g Tetrabromid (1 Mol.) mit 6, 6, 6½ Mol. essigsaurem Kalium 5—14 Stunden gekocht; es bildeten sich nur 3,3 g (=69,3%), 3,4 g (=71,4%), 3,6 g (=75,6%) Bromkalium.

Weder durch einen Überschuß und lange fortgesetztes Erhitzen mit Kaliumacetat noch durch Kombination beider Faktoren war es also möglich, zu halogenfreien Produkten zu gelangen.

Etwa die Hälfte des Broms wird unter folgenden Bedingungen abgespalten:

4,58 g Phorontetrabromid (1 Mol.) gekocht mit:

1. 5 Mol. Kaliumacetat 60 Min. gab. 2,38 g KBr=50% HBr (2 Mol.)
2. 5 Mol. „ 60 „ „ 2,39 g KBr=50% HBr (2 Mol.)
3. 5 Mol. „ 30 „ „ 2,4 g KBr=50% HBr (2 Mol.)
4. 4 Mol. „ 30 „ „ 2,35 g KBr=49,4% HBr
5. 4 Mol. „ 20 „ „ 2,38 g KBr=50% HBr (2 Mol.)
6. 2 Mol. „ 30 „ „ 2,36 g KBr=49,6% HBr.

Aus diesen Zahlenangaben ist leicht ersichtlich, daß 2 Mol. Bromwasserstoff ganz besonders labil, die übrigen 2 Mol. dagegen nur schwer eliminierbar sind, und ihre Entfernung mit einem weitergehenden Zerfall der Verbindung gleichbedeutend scheint (I). Die Reaktion muß sich also auf einer Zwischenstufe festhalten lassen, und in dieser Erwägung gelang es in der Tat, das nach den obigen Versuchen zu erwartende Di-

[1]) Der besseren Übersicht wegen wurde bei der Berechnung die aus einem Mol. Tetrabromid [4,58 g] theoretisch abspaltbare Menge von 4 Mol. Bromwasserstoff = 100% gesetzt.

bromphoron — seiner chemischen Natur nach ein Analogon des Dibenzaldibromacetons und Dianisaldibromacetons — auf folgende Weise zu isolieren:

Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung von 4,6 g Phorontetrabromid in 20 ccm Weingeist werden 2 g wasserfreies Kaliumacetat (2 Mol.) in 50 ccm heißem Alkohol allmählich hinzugegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen wird vom abgeschiedenen Bromkalium (2,2 g) getrennt, und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Beim Eingießen in Wasser fällt das Dibromid zunächst als terpenartig riechendes Öl aus; es erstarrt unter Eiskühlung sofort und läßt sich nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkristallisieren; große, gelbliche Prismen (Ausbeute 2,5 g = 84,4% der Theorie an $C_9H_{12}OBr_2$); Schmelzpunkt 30°.

I. 0,2262 g gaben 0,3015 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.
II. 0,2114 g „ 0,2836 g CO_2.
III. 0,2289 g „ nach Carius 0,2902 g Ag Br.

Berechnet für $C_9H_{12}OBr_2$	Gefunden I	II	III
C: 36,5	36,35	36,59	—
H: 4,1	4,06	—	—
Br: 54,0	—	—	53,95

Das -$\alpha\alpha_1$-Dibromphoron ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und mit Wasserdampf flüchtig. Bei der Spaltung mit Phosphorsäurelösung ist im Destillat keine Essigsäure nachweisbar.

Conc. Schwefelsäure gibt eine gelbrote Lösung. Kaliumpermanganat wird in saurer und alkalischer Lösung beim Erwärmen entfärbt. Weder 1 noch 2 Mol. Brom in Tetrachlorkohlenstoff lassen sich an das Dibromid addieren; im Sonnenlicht erfolgt Substitution unter Entweichen von Bromwasserstoff und vollständiger Zersetzung. Bromwasserstoff in Eisessig wirkt nicht auf das Dibromid ein. Phenylhydrazin in Lösung von Eisessig, Äther und Alkohol reagiert unter Bildung von kristallisiertem, wasserlöslichen Phenylhydrazinhydrobromid; andere kristallisierende Produkte lassen sich nicht abscheiden.

Oxydation des Dibromphorons.

Zur Konstitutionsaufkläruug wurde das Dibromid (0,5 g) in Sodalösung suspendiert und durch Zutropfen einer Lösung von 1,4 g Permanganat in 300 ccm Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen.

Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrates wird das alkalische Filtrat destilliert.

In den zuerst übergehenden 100 ccm findet sich die Gesamtmenge des durch Oxydation entstandenen Acetons, welches als Dibenzalaceton[1]) und mit der Jodoformprobe nachzuweisen war.

Der im Destillationsgefäß hinterbliebene, alkalische Rückstand ergibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchlorid einen weißen Niederschlag, charakteristisch für Oxalsäure, welche dann weiterhin noch durch ihr in verdünnter Salpetersäure schwer lösliches, meist erst beim Kochen ausfallendes, bläuliches Kupfersalz gekennzeichnet werden konnte.

2, Weitere Versuche zur Bromwasserstoffentziehung aus dem Tetrabromid des Phorons durch

a) alkoholisches Kali.

Während essigsaure Alkalien dem Tetrabromid nur 2 Mol Halogenwasserstoff entziehen konnten, muß sich auf Grund früherer Versuche mit alkoholischem Kali oder Natron (S. 40) der gesamte Bromwasserstoff herausnehmen lassen.

Nach erfolgter Umsetzung des Tetrabromids mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge blieb ein zwar halogenfreies, im Vacuum aber nicht ohne Zersetzung und Rückstand destillierbares, braunes Öl zurück; Siedepunkt (12 mm) etwa von 110° bis über 300°; es ist indessen teilweise mit Wasserdampf flüchtig und geht in hellgelb gefärbten

[1]) Claisen und Ponder, A. 223, 143; — Vorländer und Hobohm, B. 29, 1840 [1896].

Öltröpfchen über, aus welchen sich einzelne Kristalle abzuscheiden beginnen; im Destillierkolben bleibt eine große Menge dunkles Harz zurück.

Zur Abspaltung der in dem braunen Öl wahrscheinlich noch vorhandenen Aethoxylgruppen wurde es in einzelnen Portionen mit Salzsäure (d=1,1) gekocht. Nach etwa sechsstündigem Sieden am Rückflußkühler wurde vom Harz abgegossen, — dieses gibt in feinzerriebenem Zustande bei wiederholtem Kochen mit Salzsäure aufs neue noch kleine Mengen des unten beschriebenen Produktes — und die salzsaure Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Es ließ sich auf diese Weise in ganz geringer Menge ein in kleinen, weißen Nadeln kristallisierender Körper gewinnen, der sowohl durch Destillation mit Wasserdampf wie durch Sublimation weiter gereinigt werden konnte. Er war halogenfrei und gelangte bei 175—76° zum Schmelzen. Permanganatlösung wurde rasch entfärbt. Da er identisch war mit der durch direkte Spaltung des Tetrabromids mit wässerigen Laugen erhaltenen Verbindung, so trifft die unten ausgeführte Beschreibung derselben auch hier zu.

In gleicher Weise wie durch Kochen mit Salzsäure, wenn auch meist in noch geringerer Ausbeute, wurden dieselben Kristalle erhalten beim Erwärmen des bromfreien Öls mit Schwefelsäure wechselnder Konzentration und verschiedener Temperatur.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auf 150 bis 170° trat völlige Zersetzung ein.

b) Amine.

Nach längerem Kochen des Tetrabromids mit Pyridin ließ sich zwar aus der dunkelgefärbten Lösung mit Äther eine Kristallmasse niederschlagen, die durch ihren Schmelzpunkt 202°[1]), Wasserlöslichkeit und Fällbarkeit mit angesäuerter Silbernitratlösung als Pyridinhydrobromid erkannt wurde;

[1]) F. Trowbridge und C. Diel, J. Americ. Chem. Soc. 19, 588.

beim Abdunsten des Äthers hinterblieb indessen ein halogenhaltiges, nicht kristallisierendes, braunes Öl.[1])

Dasselbe Resultat wurde erhalten bei Anwendung einer Mischung von Pyridin und Wasser, Dimethyl- und Diaethylanilin und Chinolin.

c) Carbonate von Alkalien und Erdalkalien.

Es wurde hier frisch gefälltes Calcium- und Baryumcarbonat, ebenso kohlensaures Kalium und Natrium angewendet. Aber weder in wässeriger noch schwach alkoholischer Lösung trat einigermaßen glatte Umsetzung ein; kleine Mengen von Halogen waren zwar in ionisierter Form nachzuweisen, doch blieb der Rückstand amorph und stark halogenhaltig.

d) Wässerige Alkalilauge.

Es gelang auf diese Weise, das Tetrabromid ohne Zwischenprodukt direkt in die gewünschte neue, bromfreie Verbindung überzuführen.

Auf Grund zahlreicher sowohl an Zeit wie Material kostspieliger Versuche wurde die Erfahrung gemacht, daß zu einem nur einigermaßen erträglichen Gelingen der Reaktion zwei Punkte von wesentlicher Bedeutung sind:

1. Vermeidung jedes unnötigen Überschusses an Alkali;
2. Paralysierung seiner zerstörenden Einwirkung durch möglichst weitgehende Verdünnung.

Zu je 10 g Phorontetrabromid werden mindestens 300 ccm Wasser und allmählich einige Tropfen weniger als die auf 4 Bromatome berechnete Menge Kalilauge oder Barytwasser hinzugegeben, — jedenfalls nicht soviel, daß die nach etwa vierstündigem Sieden unter Rückfluß (Bimssteinstückchen,

---

[1]) Fr. Francis und Fr. G. Willson, J. of the Chemic. Soc. 103 (2), 2241 [1913] erhielten das Dibromphoron nachträglich bei der Einwirkung kalten Pyridins auf das Tetrabromid; es zeigte bis auf eine geringe Schmelzpunktsdifferenz (Schmelzpunkt 32°) die gleichen Eigenschaften wie das unter Anwendung von Kaliumacetat und Alkohol hergestellte Dibromid (S. 43); vgl. auch C. 1914, (I) 633.

Tonscherben zur Verhinderung des Siedeverzuges) wieder hellbraun und durchsichtig gewordene Lösung alkalisch reagiert. Zur Trennung von wenig Harz wurde sie heiß durch einen lose mit Glaswolle verstopften Trichter gegossen und — des großen Flüssigkeitsvolumens wegen — am besten im Hagemannschen Extraktionsapparat mit Äther erschöpft.

a) Die ausgeätherte Lösung läßt beim Ansäuern weiße Flocken fallen, die indessen nicht in kristallisierter Form zu erhalten waren; beim Eindampfen des Filtrates hinterbleibt nur bromwasserstoffsaures Alkali bezw. Erdalkali.

b) Der Ätherauszug wird abdestilliert und hinterläßt in einer Ausbeute von kaum 1% kleine, weiße Prismen, die keine Halogenreaktion mehr ergeben. Einmal aus verdünntem Weingeist umkristallisiert und mit Wasserdampf übergetrieben, wurden sie zur Analyse verwendet; Schmelzpunkt 175°—178° unter unwesentlicher Zersetzung und Sublimation feinster, glitzernder Nadeln.

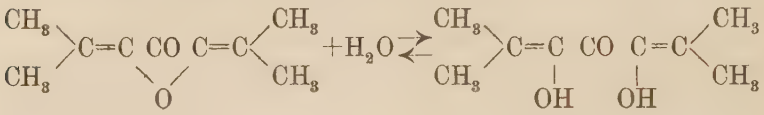
I. 0,0901 g gaben 0,2315 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
II. 0,2056 g „ 0,5327 g CO_2 und 0,1404 g H_2O.
III. 0,1954 g „ (Verlust!) 0,1320 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9H_{12}O_2$	I	II	III
C: 70,99	70,06	70,65	—
H: 7,97	7,84	7,65	7,58

Eine Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol; sonst ist es löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Pyridin, Toluol; weniger in verdünntem Weingeist und Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroin; etwas löslich auch in heißem Wasser. Conc. Schwefelsäure ergibt eine gelbliche Färbung, Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Lösung. Einige Kriställchen unter dem Mikroskop mit Natronlauge betupft, lösen sich sofort auf. Beim Zufügen eines Tropfens Salzsäure entstand ein flockiger, weißer Niederschlag.

Kaliumpermanganat in alkalischer und schwefelsaurer Lösung wird schon in der Kälte rasch entfärbt.

Die Unlöslichkeit in Soda und das umgekehrte Verhalten gegenüber Natronlauge lassen zwar die Abwesenheit saurer Eigenschaften erkennen, deuten indessen zusammen mit der Eisenchloridreaktion auf das Vorhandensein von Enolgruppen hin; diese Eigenschaften würden mit einer aus der Analyse berechneten Formel $C_9H_{12}O_2$:



in guter Übereinstimmung stehen, wenn man nicht einer solchen mit doppeltem Molekulargewicht (ätherartige Verknüpfung zweier Moleküle) den Vorzug gibt.

Dieselbe Verbindung $C_9H_{12}O_2$ entsteht bei der Behandlung von Phorontetrabromid mit alkoholischem Kali und Salzsäure (vgl. S. 45) und jedenfalls auch durch Spaltung des Dibromphorons allein mit Natronlauge; wenigstens tritt im letzteren Falle jener für das eben beschriebene Produkt außerordentlich charakteristische und selbst den geringsten Spuren anhaftende, etwas stechende, intensive Geruch auf, der in der Nähe dem des Benzochinons ähnlich, in stärkerer Verdünnung jedoch ein wenig an gebrannten Kaffee oder Zichorie erinnernd, einen großen Raum völlig zu durchdringen vermag.

Blaufärbung beim Erhitzen von Phorontetrabromid.

Bringt man eine geringe Menge des Tetrabromids in einem dünnen Reagierrohr zum Schmelzen und erhitzt dann mit kleiner Flamme noch bis etwa 200°, so tritt plötzlich eine Reaktion ein: Unter stürmischem Entweichen dicker Wolken von Bromwasserstoff findet Zersetzung statt, und gleichzeitig kondensiert sich an den kälteren Teilen des Reagensglases ein je nach der Temperatur und der

Schnelligkeit des Erwärmens mehr oder weniger hell- bis tiefveilchenblau gefärbtes Destillat; bei diesem Vorgang wird soviel Wärme frei, daß die Reaktion, einmal in Gang gesetzt, von selbst in der oben geschilderten Weise zu Ende läuft. Um den Zersetzungspunkt mit annähernder Genauigkeit thermometrisch messend verfolgen zu können, wurde das im Kapillarröhrchen befindliche Tetrabromid in einem Schmelzpunktsapparat mit farbloser, event. mit einem Körnchen Salpeter versetzter Schwefelsäure allmählich erhitzt. Gegen einen weißen Hintergrund gesehen bieten sich folgende Erscheinungen:

Schmelzpunkt 87—88°; die Schmelze bleibt wasserhell, bis bei etwa 138—143° ein zarter blauer, von einem Punkt ausgehender Schleier in der Flüssigkeit sich bildet. Läßt man jetzt erkalten, so findet kristallinisches Erstarren statt, ohne daß die blaue Färbung verschwindet; hält man indessen einige Minuten auf dieser Temperatur und erhitzt dann langsam weiter, so kommt allmählich eine Gelbfärbung zum Vorschein, die immer dunkler wird, bis bei 198—202° die ganze Schmelze in heftiges Sieden gerät und gleich darauf bei etwa 210° wenige Tröpfchen eines blauen Destillates aufsteigen läßt, während die Hauptmenge in Form schwarzer Flitter zurückbleibt. – Die angegebenen Temperaturen lassen sich, da von verschiedenen Faktoren wie Substanzmenge, Schnelligkeit des Erhitzens usw. abhängig, nicht mit der Sicherheit eines Schmelzpunktes angeben; sie sollen nur zur ungefähren Orientierung über den Wechsel der hierbei auftretenden Erscheinungen dienen.

Solche sind, wie es scheint, bisher noch nicht beobachtet worden; für gewöhnlich pflegt ja das Schmelzen hochbromierter Substanzen so zu verlaufen, daß beim Schmelzpunkt gleichzeitig Zersetzung unter Abgabe von Brom (Braunfärbung) und bisweilen sekundäre Einwirkung desselben bei höherer Temperatur unter Substitution und Entweichen von Bromwasserstoff stattfindet. Zum Vergleich wurden verschiedene Bromaddukte $\alpha\beta$-ungesättigter Ketone nach dieser Richtung

hin untersucht, doch war keine andere Zersetzung als in der eben beschriebenen Weise festzustellen. Gewiß erfolgt diese auch beim Phorontetrabromid zunächst ähnlich, da auch hier der Bildung des blauen Destillates Braunfärbung der Schmelze vorausgeht. Doch muß dann der entstandene Bromwasserstoff die Ursache der eigentlichen Färbung sein, — das Tetrachlorid zeigt zum Unterschied diese Erscheinungen beim Überhitzen nicht — da dieselbe beim Schütteln mit Wasser sofort verschwindet, während sich nun Bromwasserstoff in der wässerigen Lösung nachweisen läßt.

Ein ähnliches Bild wie die Schmelze bietet das Erhitzen des Tetrabromids im Vacuum (12 mm) sowohl allein wie unter Zusatz der 5fachen Menge Calciumcarbonat. Zwischen 85 und 100° destilliert unter Abspaltung großer Mengen von Bromwasserstoff, nachgewiesen durch Silbernitratlösung, die sich in einer zwischen Vorlage und Manometer eingeschalteten Waschflasche befand, ohne bestimmten Siedepunkt ein blaues Öl über, welches folgende Eigenschaften zeigt: Wasserfreie Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die erst beim Stehen, rascher gelinden Erwärmen, unter Bromwasserstoffentwickelung in braun übergeht.

Eisenchlorid gibt keine Färbung.

Permanganatlösung wird reduziert.

Das an der Luft fortwährend Bromwasserstoff abgebende, phoronartig riechende, blaue Öl löst sich in sauerstofffreien, also wenig dissociierenden Lösungsmitteln zwar mit blauer Farbe, doch war es nicht in kristallisierter Form zu erhalten. Gegen verdünnte Säuren, Natronlauge, Sodalösung, ja schon gegen Wasser ist es unbeständig; es zerfällt unter Abgabe von Bromwasserstoff (A. Produkt!), während ein gelbliches Öl zurückbleibt; auch dieses läßt sich nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser nicht unzersetzt (12 mm) destillieren. Es geht ohne bestimmten Siedebereich ein halogenhaltiges, zunächst gelbes Öl über, das sich nach einigem Stehen wahrscheinlich durch Spuren von Bromwasserstoff bald wieder blau färbt.

Wenngleich es also auf diese Weise nicht gelang, über die Natur der Färbung Aufklärung zu gewinnen, so kam doch von anderer Seite ganz unerwartet eine neue, mit jener Erscheinung in augenscheinlichem Zusammenhange stehende Beobachtung hinzu:

Mit der Darstellung einiger Additionsprodukte des Phorons beschäftigt, suchte ich auch an dieses nur 1 Mol. Brom anzulagern. Ich ging dabei von folgender Erwägung aus: H. Wieland[1]) hat neulich eine Parallele gezogen zwischen der Wasserstoffübertragung durch Palladium und der Auflösung von Doppelbindungen durch Permanganat oder Brom. Nachdem nun sowohl vom Dibenzalaceton[2]) wie vom Phoron[3]) nicht nur Tetrahydroverbindungen, sondern auch einseitig reduzierte Derivate, Benzylbenzalaceton[4]) und Isobutyl-i-butenylketon[4]), erhalten waren, blieb nur noch übrig, da für das Dibenzalaceton die Analogie zwischen halbseitiger Brom-[5]) und Wasserstoffaddition ja schon vorlag, auch das Phoron daraufhin zu prüfen.

Versetzt man das mit Chloroform verdünnte Phoron unter Kühlung in einer Eis-Kochsalzkältemischung mit 1 Mol. Brom, so erfolgt sofortige Entfärbung. Die gelbe Lösung nimmt indessen allmählich beim Aufbewahren sowohl in Eis unter Chlorcalciumverschluß wie beim Stehen im Exsiccator selbst nach vorherigem Zufügen frisch geglühten Natriumsulfats über grüne, dann grünblaue Farbtöne eine tiefblaue Färbung an; ein phoronartig riechendes Öl von demselben Aussehen und ziemlicher Viscosität bleibt beim Absaugen des Verdünnungsmittels im Vacuum über Paraffin zurück. Mit Wasser oder Sodalösung geschüttelt, verschwindet die Farbe und geht in gelb über; gleichzeitig läßt sich im Filtrat ab-

---

[1]) B. 45, 487 [1912].
[2]) W. Borsche, B. 45, 48 [1912].
[3]) A. Skita, B. 43, 3396 [1910].
[4]) C. Paal, B. 45, 2226 [1912].
[5]) P. Groebel, B. 36 (2), 1497 [1903].

gespaltener Bromwasserstoff nachweisen. Da das Öl sich nicht kristallisiert erhalten ließ, wurde versucht, es unter vermindertem Druck zu fraktionieren:

5,5 g Phoron werden in der beschriebenen Weise mit 6,4 g Brom in 60 ccm trockenem Chloroform versetzt, wobei sofort Entfärbung eintritt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels geht unter 12 mm und 140—150° Außentemperatur fast alles zwischen 90 und 105° als klares, zunächst gelbes Öl über, wobei eine zwischen die Vacuumleitung geschaltete Waschflasche mit Silbernitratlösung schon vor dem Beginn der Destillation, in verstärktem Maße aber während derselben, die dauernde Abspaltung von Bromwasserstoff erkennen läßt. Gesamtmenge des Destillates 7,3 g. Beim Versuch, auch die letzten Reste aus dem Destillierkolben überzutreiben, findet stürmische Reaktion unter Überschäumen und heftiger Gasentwickelung — eine Probe im Reagierrohr rasch aufgefangen wurde beim Schütteln mit Silbernitratlösung als Bromwasserstoff erkannt — statt, während gleichzeitig einige blaue Öltröpfchen mit in das Destillat übergerissen werden, wenn man nicht rechtzeitig die Verbindung zur Vorlage unterbricht. Im Kolben hinterbleibt eine terpenartig riechende, blätterigfeste, schwarze Masse, aus der kein kristallisierendes Produkt mehr zu gewinnen war. Die eben beschriebene Zersetzung der letzten Anteile erinnert so lebhaft an die ähnlich verlaufende, exotherme Reaktion beim Überhitzen von Phorontetrabromid im Reagierrohr, daß man bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Keton wohl auch auf eine teilweise Bildung des Tetrabromids schließen darf.

Das oben erhaltene, gelbe Gesamtdestillat (7,3 g) färbt sich beim Stehen im Exsiccator nach einigen Stunden blau und gibt dann beim Schütteln mit Sodalösung Bromwasserstoff an diese ab; es wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wiederum destilliert (12 mm), wobei immer noch Bromwasserstoffabspaltung in vorgelegter Silbernitratlösung nachzuweisen war, und folgende Fraktionen (Außentemperatur

130—140°) aufgefangen, die, sämtlich halogenhaltig, sich nach einiger Zeit blau färbten:

80—85: 1,3 g gelbes Öl
85—90: 1,3 g „ „
90—95: 1,7 g „ „

Der letzte Rückstand zersetzte sich wiederum in der oben beschriebenen Weise. Fraktion 85—90° wurde sofort analysiert

0,2157 g gaben nach Carius 0,2428 g Ag Br.
Berechnet für $C_9H_{14}OBr_2$ Br: 53,64.
Gefunden Br: 47,89.

Für die Entstehung eines Dibromids spricht fernerhin die gelbe Schwefelsäurefärbung. Wie beim Dibenzalaceton und α-Bromdibenzalaceton (vgl. S. 62) die Absättigung nur einer Doppelbindung gegen Brom eine Erhöhung der Schwefelsäurefärbung von rot zu gelblich hervorruft, so zeigt auch das Phorondibromid eine gelbe Lösung im Vergleich mit der roten Lösung des Phorons in Schwefelsäure. Es ist also neben Tetrabromid sicherlich auch Phorondibromid

gebildet worden, welches indessen unter 12 mm noch nicht unzersetzt destillierbar ist; dies ist kaum erstaunlich, da es ja schon beim Stehen bald wieder Veränderung erleidet, wobei seine ursprünglich gelbe Farbe in blau übergeht, bedingt wahrscheinlich durch Zersetzung eines Teils und Anlagerung des dabei freigewordenen Bromwasserstoffs unter Bildung des gefärbten A.-Produktes.

2. Phorontetrachlorid.

Während das Tetrabromid schon von Claisen (l. c.) dargestellt war, fehlten bisher noch Angaben über das entsprechende Tetrachlorid.

In eine Lösung von 16 g Phoron in der 10fachen Menge trockenem Tetrachlorkohlenstoff oder Kohlendisulfid wird unter

Eiskühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Wenn das Gewicht des angewandten Phorons sich verdoppelt hat, was genau der Addition von 2 Mol. Chlor entspricht, wird das Verdünnungsmittel im Vacuum abgedunstet. Der Rückstand ist ein hellgelbes Öl, welches in der Kälte, schneller beim Impfen, zu einer festen Masse erstarrt, die durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit wird; dieses letztere überwiegt bei zu lange fortgesetztem Einleiten von Chlor und zeigt dann keine Neigung zum Kristallisieren. Rohausbeute 15 g (Schmelzpunkt 54—56°), entsprechend 46,5% der Theorie. Nach zweimaligem Umlösen aus Weingeist werden rein weiße, flache Prismen erhalten, die bei 58,5—59° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

I. 0,2018 g gaben 0,2832 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.
II. 0,2230 g „ 0,3137 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.
III. 0,1836 g „ nach Carius 0,3774 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9H_{14}OCl_4$	I	II	III
C: 38,58	38,27	38,36	—
H: 5,05	4,91	4,87	—
Cl: 50,64	—	—	50,84

$\alpha\alpha_1$-Dichlorphoron

läßt sich in derselben Weise wie das entsprechende Dibromid gewinnen.

7 g reines Tetrachlorid (Schmelzpunkt 58,5—59°) und 5 g Kaliumacetat (2 Mol.) in 60 ccm heißem Weingeist gelöst wurden 35 Minuten im Kochen erhalten; nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wurde das zu geringem Teil noch in Lösung befindliche Chlorkalium durch Übersättigen mit Äther vollständig ausgefällt, (gefunden 3,8 g; berechnet für 2 Mol. Chlorwasserstoff 3,8 g Chlorkalium) und das zurückbleibende Öl im Vacuum destilliert. Unter 130 bis

137° Außentemperatur geht nach geringem Vorlauf (102—105°) die Hauptmenge zwischen 105 und 106° bei 12 mm über; Rohausbeute 4,9—5 g, entsprechend 96,6% der Theorie; diese Fraktion besteht der Analyse zufolge aus Dichlorphoron:

0,1785 g gaben 0,2501 g AgCl nach Carius.
Berechnet für $C_9H_{12}OCl_2$: Cl 34,25.
Gefunden Cl 34,65.

Das $\alpha\alpha_1$-Dichlorphoron ist ein hellgelbes, in der Kältemischung von Eis-Kochsalz nicht erstarrendes Öl, welches wie das Dibromid einen schwachen Terpengeruch besitzt. Conc. Schwefelsäure löst es mit hellroter Farbe unter Entweichen von Salzsäure. Permanganat wird in der Wärme rasch entfärbt. Phenylhydrazin reagiert mit dem Dichlorid unter Abscheidung von Phenylhydrazinhydrochlorid und unter Zersetzung des Rückstandes — Erscheinungen, die in gleicher Weise auch für das Dibromid charakteristisch sind und die Formel nach Analogie

als sicher erscheinen lassen.

d) Dibenzaladipinketon.[1])

Bromwasserstoffentziehung aus dem Tetrabromid[1]) mit

a) Pyridin.

Die Einwirkung von kaltem Pyridin in der früher beschriebenen Weise (S. 30) führt unter Abspaltung des gesamten Broms in molekularer Form zum Dibenzaladipinketon zurück. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Dibenzaladipinketon zeigte keine Depression (187—88°); Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform stimmten gleichfalls überein.

I. 0,1770 g gaben 0,5690 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.
II. 0,1256 g „ 0,4034 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

---

[1]) D. Vorländer und K. Hobohm, B. 29, 1836—38 [1896].

Berechnet für	Gefunden	
$C_{19}H_{16}O$	I	II
C: 87,62	87,66	87,58
H: 6,21	6,11	6,15

Die außerordentlich leichte Beweglichkeit des Halogens hatten schon Vorländer und Hobohm beobachtet, welche beim Kochen des Tetrabromids in alkoholischer Lösung mit Antimonpulver gleichfalls das gelbe, bromfreie Dibenzalketopentamethylen zurückerhielten.[1])

b) Natriumacetat

1. in alkoholischer Lösung.

Bei mehrstündigem Erhitzen des Tetrabromids mit 4 Mol. essigsaurem Natrium bleibt etwa $\frac{2}{3}$ des Bromids unangegriffen; Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig gegen 175°.

Derselbe Versuch wurde mit der dreifachen berechneten Menge an Natriumacetat wiederholt, wobei das Kochen zwölf Stunden lang bis zur vollständigen Lösung der Agenzien fortgesetzt wurde. Beim Aufarbeiten zeigte sich, daß das Tetrabromid nicht Bromwasserstoff sondern Brom abgegeben hatte, da der Rückstand aus halogenfreiem Dibenzalcyclopentanon bestand. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 189°.

I. 0,1278 g gaben 0,4099 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
II. 0,1038 g „ 0,3338 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{19}H_{16}O$:	I	II
C: 87,62	87,46	87,70
H: 6,21	6,01	6,19

2. In Eisessig.

In der Erwägung, daß nach den bisher angewandten Methoden infolge der langen Dauer der Reaktion die Mög-

[1]) D. Vorländer und K. Hobohm, B. 29, 1838 [1896].

lichkeit zum Verlust beider Brommoleküle leicht gegeben war, wurde zur Erhöhung der Temperatur und damit verbundener Beschleunigung der Umsetzung (vgl. S. 30) Eisessig als Verdünnungsmittel gewählt, zumal da sein größeres Lösungsvermögen für das Tetrabromid mehr Aussicht auf schnelleren Reaktionsverlauf bot. Es gelang aber auch hier weder ein den bisher beim Dibenzalaceton gefundenen Produkten analoges α-Dibromid, noch überhaupt eine einheitliche Verbindung abzuscheiden.

5,8 g Dibenzaladipinketontetrabromid (1 Mol.), 3,3 g Natriumacetat (4 Mol.) und 60 ccm Eisessig werden in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Rundkolben znm gelinden Sieden erhitzt. Nach einstündigem Kochen ist bis auf wenig abgeschiedenes Bromnatrium — die Hauptmenge bleibt in Eisessig gelöst — Klärung eingetreten. Man gibt dann 10 ccm Wasser zu und läßt über Nacht stehen.

Die ausgeschiedenen weißen Prismen werden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert (0,6—0,8 g); sie sind halogenhaltig und bestehen der Analyse zufolge aus unangegriffenem Tetrabromid; Schmelzpunkt[1]) gegen 175°.

0,1692 g gaben nach Carius 0,2188 g Ag Br.

Berechnet für $C_{19}H_{16}OBr_4$ Br : 55,17.

Gefunden Br : 55,03.

Bei dem Versuch, durch längeres Kochen eine vollständigere Umsetzung des Tetrabromids herbeizuführen, wurden nicht kristallisierende, braune Zersetzungsprodukte erhalten, während andererseits Anwendung von nur 2 statt 4 Mol. essigsauren Natriums fast völlig wirkungslos bleibt.

Nach dem Absaugen des nach zwölfstündigem Stehen ausgeschiedenen, unangegriffenen Tetrabromids wird die Eisessiglösung direkt in gekühlte Sodalauge hineinfiltriert und bis zur vollständigen Fällung mit Wasser versetzt. In Äther

[1]) Diese physikalische Konstante ist nach meinen Beobachtungen kein scharfes Kriterium für das Tetrabromid; je nach der Dauer des Erhitzens und der Temperatursteigerung pro Minute schmilzt es in weiten Grenzen zwischen 170—185°.

aufgenommen und mit Wasser gewaschen, hinterbleibt nach dem Verjagen des Äthers und längerem Stehen im Exsiccator eine blasig aufgetriebene, spröde, gelbe Masse — im Mittel etwa 2,1 g — welche, wahrscheinlich neben gleichfalls entstandenem halogenfreien Keton (vgl. S. 56), noch einen neuen, weißen Körper enthält.

Um diesen zu isolieren, wurde mit Weingeist verrieben und hieraus unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten eine rein weiße, bromhaltige Verbindung aus, welche zum Unterschied vom Dibenzaladipinketontetrabromid in heißem Alkohol leicht löslich ist und nicht, wie jenes, in kurzen Prismen, sondern in Form langer, feiner Nadeln kristallisiert, die weiterhin durch eine auffallende Schwefelsäurefärbung charakterisiert sind: In kleinster Menge mit intensiv gelber Farbe löslich, schlägt diese nach mehrstündigem Stehen allmählich über gelbgrüne Zwischentöne in ein leuchtendes Dunkelgrün um, welches wochenlang beständig bleibt. Die Kristalle selbst sind löslich in Alkohol, Äther, Aceton, spielend in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin; Schmelzpunkt 173—174° (Zersetzung).

Die abweichende Kristallform, Löslichkeit und Färbung mit Schwefelsäure unterscheiden diese neue Verbindung von dem Tetrabromid des Dibenzaladipinketons. Eine mit außerordentlich wenig Substanz durchgeführte Cariusbestimmung ergab etwa 22% Brom.

In den Mutterlaugen findet sich schließlich noch spurenweise ein gelbes, halogenhaltiges, kristallisierendes Produkt (Schmelzpunkt 155°), dessen Menge zur Analyse nicht ausreichte.

II. Halogenwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid des Dibenzalacetons:

1. Dibenzal-α-bromaceton

$$C_6H_5CH=CBrCOCH=CHC_6H_5 .$$

Da das von Groebel durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Dibenzalaceton in Chloroform dargestellte Dibromid[1])

$$C_6H_5CHBr-CHBrCOCH=CHC_6H_5$$

infolge seiner Löslichkeit in Äther sich von gleichzeitig entstandenem Tetrabromid trennen läßt, so wurde das Rohprodukt zur Gewinnung größerer Mengen an Dibromid nicht aus Äther umkristallisiert,[1]) von dem es nur in geringer Menge aufgenommen wird, sondern der Extraktion mit diesem Lösungsmittel am Soxlethschen Apparat unterworfen. Das erhaltene Produkt zeigte die bereits beschriebenen Eigenschaften[1]) und schmolz nur wenige Grade unterhalb der für das reine Dibromid angegebenen Temperatur; es war demnach zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Die Halogenwasserstoffabspaltung mit Kaliumacetat verläuft unter Ausscheidung der für 1 Mol. Bromwasserstoff berechneten Menge Bromkalium; da dieselbe von fortwährendem Stoßen der ganzen Flüssigkeit begleitet ist, empfiehlt sich die Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat, welches bei der Umsetzung alkohollösliches Bromnatrium (vgl. S. 26) liefert.

Unter Übertragung des beim Tetrabromid (S. 27) benutzten Verfahrens auf das Dibenzalacetondibromid erhält man nach einstündigem Kochen von 3,9 g (1 Mol.) des letzteren mit 1,8 g entwässertem essigsauren Natrium ($2\frac{1}{5}$ Mol.) und 100 ccm Alkohol bis zur vollständigen Lösung beider Komponenten ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl, welches nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu erstarren pflegt. Rohausbeute aus 3 Versuchen: 2,95; 2,85; 2,90 g,

---

[1]) B. 36, (2), 1497 [1903].

entsprechend ca. 94% der Theorie an Monobromid; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bleiben etwa 2 g analysenreine Substanz, welche konstant bei 66° schmilzt und der Beilsteinprobe zufolge noch Halogen enthält.

I. 0,1824 g gaben 0,4370 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
I. 0,2160 g „ in 10 ccm Benzol ($d_{14} = 0{,}893$) eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,385°.
II. 0,1352 g gaben 0,3243 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.
II. 0,3346 g „ in 10 ccm Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,610°.
III. 0,1805 g gaben nach Carius 0,1092 g Ag Br.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{17}H_{18}OBr$		I	II	III
C:	65,16	65,33	65,40	—
H:	4,20	4,31	4,23	—
Br:	25,53	—	—	25,75
Mol.-Gew.:	313	307	314	

Das Dibenzal-α-bromaceton ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, weniger in Eisessig, Äther, Alkohol und Petroläther. In nicht ganz reinem Zustande ist es ziemlich schwer kristallisiert zu erhalten, da es aus der übersättigten Lösung leicht als Öl ausfällt; beim Abdunsten in einem hohen Becherglas unter fortwährendem Umrühren und Zugeben kleiner Mengen schon kristallisierten Produktes bilden sich indessen schöne, zitronengelbe, meist sternförmig angeordnete, prismatische Nadeln. Das Auftreten der Farbe im Verein mit weiteren Reaktionen des ungesättigten Zustandes beweist, daß durch die Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff das System gekreuzt-konjugierter Bindungen, welches den Ketonen vom Typus des Dibenzalacetons zukommt, wiederhergestellt ist:

1 und 2 Mol. Brom lassen sich schrittweise anlagern (Tribromid, Pentabromid); Permanganat wird unter Entstehung von Benzaldehyd entfärbt.

Conc. Schwefelsäure löst mit orangeroter Färbung, welche nur wenig heller ist als die des Dibenzalacetons. 2 Mol. Semicarbazid und die gleiche Menge Kaliumacetat geben in alkoholischer Lösung nach mehrtägigem Stehen eine Ausscheidung von Kristallen, welche deutlich einen verschiedenen Habitus erkennen lassen; zuerst entstehen anscheinend prismatische Nadeln, dann folgen mehr körnige Kristalle, — Formen, die vielleicht den beiden stereoisomer möglichen Semicarbazonen entsprechen dürften, falls nicht unter gleichzeitiger Mitwirkung der Doppelbindungen und des Broms kompliziertere Produkte sich gebildet haben. Beim Kochen mit Alkohol zum Zweck des Umkristallisierens trat Verschmierung ein.

Bromaddukte des Dibenzalmonobromacetons.

Den beiden Doppelbindungen desselben entsprechen folgende Bromide:

I. Tribromid

$C_6H_5CH=CBrCOCHBr-CHBrC_6H_5$

2 g Monobromid in 40 g Tetrachlorkohlenstoff werden unter Kühlung mit 20 ccm einer fünfprozentigen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach kurzem Stehen ist Entfärbung eingetreten. Im Vacuum über Paraffin hinterbleibt das Tribromid in kleinen, dicht zu halbkugeligen Massen angeordneten Nadeln; Rohausbeute 3,0 g (99,4% der Theorie). Sie kristallisieren aus siedendem Alkohol in Form langer, oft fächerartig verzweigter Prismen von weißlicher Farbe; Schmelzpunkt 121° (Zersetzung).

I. 0.1361 g gaben 0,2157 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.
II. 0,1349 g „ 0,2231 g CO_2 und 0,0371 g H_2O[1]).
III. 0,1632 g „ nach Carius 0,1947 g AgBr.

[1]) Trotz Anwendung von Bleichromat reichte dieses, wie aus II. ersichtlich, zur Bindung des Halogens nicht aus; es wurde daher nach dem Vorschlage von A. H. Fiske, B. 45 [1912], 870 eine oberflächlich versilberte

Berechnet für		Gefunden		
$C_{17}H_{13}OBr_3$		I	II[1])	III
C:	43,13	43,22	45,10	—
H:	2,78	3,29	3,08	—
Br:	50,72	—	—	50,77.

Das Tribromid ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, weniger gut in Äther, Eisessig und Petroläther; auch in kaltem Alkohol ist es wenig löslich. Bei längerem Liegen im Sonnenlicht zersetzt es sich teilweise unter Braunfärbung. Mit conc. Schwefelsäure gibt es eine schwach gelbliche Färbung; Kaliumpermanganat wird erst beim Kochen langsam reduziert.

II. Pentabromid

$C_6H_5CHBr—CBr_2COCHBr—CHBrC_6H_5$

Wenngleich durch das schon vorhandene Brom die weitere Addition außerordentlich erschwert ist, so gelingt es, ausgehend von dem oben gewonnenen Tribromid doch, bei längerer Einwirkung des Halogens ein völlig gesättigtes Additionsprodukt zu erhalten.

Zu 5,5 g Tribromid in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden ohne Kühlung 1,87 g Brom in fünfprozentiger Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugegeben; erst nach 5—6tägigem Stehen im diffusen Licht ist unter gleichzeitiger Abscheidung eines dicken Kristallbreis nahezu Entfärbung eingetreten. Der Rest wird mit Ligroin ausgefällt. Ausbeute 3,5 g (entsprechend nur 46% der Theorie). Aus Benzollösung lassen sich mit Petroläther kleine, vierseitige, rein weiße Kristalle abscheiden; in Form größerer, prismatischer Säulen wird es beim Abdunsten seiner Lösung in Eisessig erhalten; Schmelzpunkt etwa 184° unter Zersetzung.

Kupferspirale vorgelegt, die dann den Rest des Broms völlig absorbierte (I). Ihre Anwendung ergab bei noch höher halogenierten Körpern erst brauchbare Werte.

I. 0,1468 g gaben 0,1748 g CO_2 und 0,0298 g H_2O.
II. 0,0892 g „ 0,1066 g CO_2 „ 0,0184 g H_2O.
III. 0,1549 g „ nach Carius 0,2297 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{13}OBr_5$		Gefunden		
		I	II	III
C:	32,24	32,46[1])	32,59[1])	—
H:	2,08	2,27	2,31	—
Br:	63,17	—	—	63,11.

Das Pentabromid ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, weniger in Aceton, Essigester, Eisessig; schwer löslich in kaltem Alkohol, Amylalkohol und fast unlöslich in Äther und Ligroin. Conc. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

Dasselbe bei 184° schmelzende Pentabromid wird auch erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Dibenzal-α-bromaceton.

Bromwasserstoffabspaltung aus den Bromaddukten des Dibenzal-α-bromacetons.

I. Tribromid.

Erhitzt man das Tribromid mit seinem halben Gewicht wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung etwa 1 Stunde, so wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten, und das in üblicher Weise gewonnene Dibromid (Ausbeute 1,1 g aus 2 g angewandtem Tribromid = 66% der Theorie) zeigt im Aussehen, Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt keinen Unterschied von dem aus Dibenzalacetontetrabromid und essigsaurem Natrium dargestellten Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton. Der Mischschmelzpunkt blieb bei 97°. Eine Halogenbestimmung nach Carius bestätigte die Identität beider einwandfrei.

0,1426 g gaben 0,1369 g AgBr.
Berechnet für $C_{17}H_{12}OBr_2$: Br 40,78
Gefunden: Br 40,85.

[1]) Vgl. Fußnote S. 61; ohne vorgelegte Silberspirale wurden unzulässig hohe Werte für C erhalten, da das Halogen (63,17%) von Bleichromat allein nicht genügend gebunden wurde.

II. Pentabromid.

0,63 g Bromid wurden mit 0,3 g Natriumacetat und 75 ccm Weingeist 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen und bis zum Verschwinden der sauern Reaktion gewaschen. Die gesamten Waschwässer wurden zur Bestimmung des abgegebenen Broms auf 250 ccm aufgefüllt, und jedesmal 100 ccm dieser Lösung titriert:

Zugegeben 0,3053 g $AgNO_3$=1,797 ccm $\frac{1}{1}$ n
Zurücktitriert mit 6,80 ccm $\frac{1}{10}$ Rhodanammonium (F=0,1031).

Bromwasserstoff abgespalten:	35,0%
Berechnet für 3 Mol.	38,4%
[„ „ 2 Mol.	25,6%].

Bei näherer Untersuchung erwies sich das nach dem Verdunsten des Äthers gewonnene Dibromid als vollständig identisch mit dem Dibenzal-$\alpha\alpha_1$-dibromaceton, sodaß von einer Analyse abgesehen werden konnte. Die Mischung beider Dibromide miteinander bewirkte kein Sinken des Schmelzpunktes.

2. Cinnamoylacetophenon.

Während also die Additionsprodukte des Monobromids der teilweisen Abgabe ihres Halogens zugänglich sind, ist ihre Stammsubstanz selbst hierzu weniger leicht imstande. In dieser Beziehung sowohl wie in Hinsicht auf die abweichende Struktur des schließlich erhaltenen Reaktionsproduktes steht das Monobromid etwas außerhalb dieser Reihe.

a) Pyridin.

0,5 g Monobromid wurden mit der zehnfachen Menge Pyridin 12 Stunden am Steigrohr gelinde gekocht. Bromwasserstoff war mit Silbernitratlösung kaum nachzuweisen, und beim Aufarbeiten ließ sich das Dibenzal-α-bromaceton unverändert wiedergewinnen (0,35 g), charakterisiert durch

seinen Schmelzpunkt 66° und die Färbung mit conc. Schwefelsäure. Eine Brombestimmung nach Carius bestätigte dieses Resultat:

0,1730 g gaben 0,1051 g AgBr.
Berechnet für $C_{17}H_{13}OBr$: Br 25,53
Gefunden: Br 25,85

Auch nach dreistündigem Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder Alkohol war das Monobromid noch unverändert; mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat indessen läßt sich auch das letzte Molekül Bromwasserstoff leicht abspalten.

b) Kaliummethylat:

$C_6H_5CO\,CH_2CO\,CH{=}CH\,C_6H_5$

Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung von 0,95 g vollkommen reinem Monobromid in 30 ccm Methylalkohol werden tropfenweise soviel etwa vierprozentigen, methylalkoholischen Kalis von genau bekanntem Gehalt hinzugegeben, als zur Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff eben erforderlich ist. Nach $1-1^1/_4$ stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet, und die Reaktion der braungefärbten Lösung neutral. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und bis zum Verschwinden der Halogensilberfällung mit Wasser gewaschen; es hinterbleibt nach dem Abdunsten ein klares, gelbes, vollkommen halogenfreies Öl, welches Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief rot färbt. Im Exsiccator erstarrt es zumal beim Verreiben mit etwas Methylalkohol nach einiger Zeit, andernfalls läßt es sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle meist kristallisiert erhalten; beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe, oft verästelte Nadeln ab (Ausbeute 0,4 g), welche bei 108—109° schmelzen und sich in der Kupferoxydperle als völlig halogenfrei erweisen; umkristallisiert wurde aus Alkohol.

I. 0,1390 g gaben 0,4161 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
II. 0,0974 g „ 0,2907 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_2$	I	II
C: 81,55	81,64	81,40
H: 5,65	5,37	5,67

[Berechnet für $C_{17}H_{13}O(OCH_3)$[1]): C: 81,77; H: 6,12.]

Das Cinnamoylacetophenon ist löslich in Äther, Aceton, Ligroin und heißem Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform und Eisessig.

Kaliumpermanganat wird in saurer und sodaalkalischer Lösung entfärbt unter Bildung von Benzaldehyd.

Conc. Schwefelsäure löst das Diketon mit intensiv gelber, tagelang beständiger Färbung und, zumal beim Verdünnen, gelbgrünem Dichroïsmus im auffallenden Licht. Auch die durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser abgeschiedene Emulsion zeigt ein eigentümliches Farbenspiel; sie löst sich außerdem leicht in Natronlauge und läßt somit im Verein mit der sehr intensiven, dunkelroten Eisenchloridfärbung auf das Vorliegen eines Ketoënols schließen, während sich das Fehlen ausgesprochen sauren Charakters durch die Unlöslichkeit in Sodalösung zu erkennen gibt.

Mit Semicarbazid und Phenylhydrazin konnte im Reagensglasversuch die Bildung kristallinischer, nicht näher untersuchter Carbonylderivate festgestellt werden. Zum Nachweis der noch vorhandenen Doppelbindung wurde ein Bromadditionsprodukt dargestellt.

Dibromid des Cinnamoylacetophenons.

0,4 g Diketon werden in 15 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und nach Einstellen des Kolbens in eine Eis-Kochsalzmischung mit 2,6 ccm einer zehnprozentigen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Das Brom wird zwar unter sofortiger Entfärbung auf-

[1]) Literatur vgl. D. Vorländer und G. A. Meyer, B. 45 [1912], 3356 Fußnote 1).

genommen, jedoch trotz guter Kühlung (vielleicht infolge Reagierens der labilen Methylengruppe) nicht ohne geringes Entweichen von Bromwasserstoff; dieser gibt Anlaß zur Bildung eines rotgefärbten A. Produktes: Schon während des Zutropfens scheidet sich nämlich ein zinnoberroter Niederschlag aus, der beim Herausnehmen des mit Chlorkalzium verschlossenen Gefäßes aus der Kältemischung unter Entweichen von Bromwasserstoff mit gelber Farbe in Lösung geht. Er läßt sich, wenn auch schwächer, wieder hervorrufen, falls man sofort aufs neue kühlt, und zwar kommt er dann in so feinverteilter Form zur Ausscheidung, daß die ganze Flüssigkeit gelbrote Fluoreszenz — im durchfallenden Licht mit gelber und auffallenden mit roter Farbe — zeigt. Bei Zimmertemperatur geht der Niederschlag wieder in Lösung, läßt sich dann aber meistens nicht mehr hervorbringen; an seiner Stelle scheiden sich jetzt schon die gelblich-weißen Prismen des neuen Bromadditionsproduktes ab, welches nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vacuum in einer Rohausbeute von 0,35 g hinterbleibt; es kann nach dem Waschen mit Ligroin aus Alkohol bezw. Benzol-Petroläther umkristallisiert werden; Schmelzpunkt gegen 160° (Zersetzung). Löslich in Aceton, Eisessig, heißem Methyl- und Aethylalkohol; leichter in Benzol und Chloroform; fast unlöslich in Ligroin.

0,1274 g gaben nach Carius	0,1171 g AgBr.
Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2Br_2$	38,98 Br.
Gefunden	39,11 Br.

Conc. Schwefelsäure gibt eine schwache Gelbfärbung ohne Fluoreszenz. Da das Dibromid ferner noch die rote Eisenchloridfärbung zeigt und, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, in kalter Natronlauge löslich ist, kann sich das Halogen hier nur an die freie Doppelbindung angelagert haben; denn aus den letzten beiden Reaktionen ergibt sich, daß die Keto-Enolgruppierung noch in ihrer früheren Funktion vorliegen muß.

Um über die Natur des oben erhaltenen roten Zwischenkörpers, welcher ganz den Charakter eines A. Produktes zeigte,[1]) Aufschluß zu erhalten, wurde das Cinnamoylacetophenon unter genau denselben Bedingungen wie bei der Bromierung in einer Eis-Kochsalzkältemischung mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt; es entsteht auch hier der oben beobachtete rote Niederschlag, welcher bei Zimmertemperatur unter Entweichen von Bromwasserstoff wieder mit gelber Farbe in Lösung geht.

Spaltung des Diketons mit Natronlauge.

Aus seinem Zerfall unter dem Einfluß kochender Laugen in Zimtsäure und Acetophenon

$$\underset{H}{C_6H_5COCH_2}\underset{O}{COCH}=\underset{H}{CHC_6H_5}$$

wird die Struktur des dementsprechend als Cinnamoylacetophenon bezeichneten Diketons ersichtlich.

0,15 g Cinnamoylacetophenon werden mit 50 ccm Natronlauge (zehnprozentig) am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der nach etwa vierstündigem Kochen farblos gewordenen, etwas getrübten Lösung läßt sich Acetophenon mit Wasserdampf abblasen; es gibt sich an seinem charakteristischen Geruch deutlich zu erkennen und wird zum Überfluß noch in dem Destillat durch die beim Zufügen einer Lösung von 0,5 g Semicarbazidchlorhydrat und der gleichen Menge essigsaurem Kalium entstehende und beim Schütteln sich vermehrende, kristallinische Ausscheidung seines Semicarbazons identifiziert.

Der hinterbliebene, alkalische Destillationsrückstand wurde nach dem Konzentrieren und Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde mit wenig Wasser gewaschen und hinterließ beim Abdunsten einen Rückstand, der, in Soda löslich und dadurch als Säure gekennzeichnet, aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristalli-

[1]) Es ist aber auch Übergang eines A-Bromids in ein B-Bromid nicht auszuschließen; vgl. hierzu D. Vorländer, A. 341, 44 (1905).

siert wurde; der Schmelzpunkt der sich beim Erkalten ausscheidenden feinen Nädelchen (126—130°) steigt beim erneuten Umlösen aus Wasser, später Petroläther[1]) schließlich auf 132°; Schmelzpunkt für Zimtsäure 132°. Zur weiteren Prüfung wurden die in kaltem Wasser schwer löslichen Kristalle mit einigen Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung[2]) versetzt und aufgekocht; es tritt Entfärbung ein, während sich gleichzeitig Benzaldehyd durch seinen Geruch feststellen läßt.

Vergleich des Cinnamoylacetophenons mit dem Cinnamoylbenzoylmethan.[3])

Bei der großen theoretischen Bedeutung, die der Bildung eines β-Diketons aus einem α-bromsubstituierten Keton zukommt, ein Reaktionsmechanismus, der allein auf dem Umwege über ein Derivat mit dreifacher Bindung seine Erklärung finden kann (vgl. den theoretischen Teil), war es von Wichtigkeit, noch weitere Beweismittel heranzuziehen, welche die oben dargelegte Struktur des Cinnamoylacetophenons fernerhin zu stützen imstande waren.

In neuester Zeit ist von Ryan und Dunlea[3]) und ferner von H. Hiemesch[4]) ein Cinnamoylbenzoylmethan beschrieben worden, dessen Konstitution auf Grund seiner Synthese nicht zweifelhaft sein kann, und welches, falls das Cinnamoylacetophenon die ihm zuerkannte Struktur (S. 68) besitzt, mit diesem identisch sein muß.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer hatte Herr Hiemesch die Güte, mir eine Probe seines Präparates zu überlassen. Es zeigte nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt[5]) 109° am Normalthermometer (unkorr.) — Hiemesch gibt

---

[1]) Müller, A. 188, 194 [1877].

[2]) Zimtsäureprobe nach Böttcher, Zt. f. analyt. Chemie 5, 253.

[3]) H. Ryan und J. M. Dunlea, C. 1913, II, 2039, 2040; Proc. of the Royal J. Acad. 32 B, 1—8.

[4]) H. Hiemesch B. 47, 115 [1914].

[5]) Ryan und Dunlea geben gleichfalls 109° als Schmelzpunkt an.

111° an, — und bei gleicher Temperatur lag auch der Mischschmelzpunkt mit dem Cinnamoylacetophenon; Kristallform, Löslichkeit, Aussehen, Eisenchlorid- und Schwefelsäurefärbungen beider Präparate zeigten vollkommenste Übereinstimmung, die sich auch weiterhin noch auf die Bromadditionsprodukte (Schmelzpunkte gegen 160° unter Zersetzung) erstreckte.

Von besonderer Wichtigkeit und Sicherheit war ferner die Kristall-Mischprobe beider Substanzen; auch diese ergab, daß beide, auf so verschiedenen Wegen erhaltene Verbindungen unzweifelhaft als identisch anzusehen sind, und daß somit dem Cinnamoylacetophenon die ihm zugeschriebene Konstitution eines 1,3 Diketons zukommt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Institut der Universität Halle a. S. von Ende des Wintersemesters 1911/12 bis Ostern 1914 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Vorländer

für die gütige Anregung zu dieser Arbeit und für die wohlwollenden Ratschläge bei ihrer Ausführung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 30. Oktober 1888 bin ich, Friedrich Theodor Hellthaler, evangelischer Konfession, geboren zu Neidenburg i. Ostpreußen als Sohn des Oberlehrers am dortigen Gymnasium Theodor Hellthaler und seiner Ehefrau Bertha geb. Koch. Nach vorbereitendem Unterricht auf der Bürgerschule zu Halle-Giebichenstein besuchte ich das Stadt-Gymnasium zu Halle a. S., welches ich Ostern 1908 mit dem Reifezeugnis verließ. Bis Ende des Wintersemesters 1910 widmete ich mich zunächst in Würzburg, darauf in Halle bis Ostern 1914 dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften und bestand hier am 1. Juni 1911 mein Verbandsexamen und am 4. August 1914 die Doktorprüfung. Seit Ostern 1912 bin ich Assistent am chemischen Institut der Universität Halle bei Herrn Prof. Dr. Vorländer.

Vorlesungen und Praktika besuchte ich bei folgenden Herren Dozenten:

in Würzburg:

Manchot, Merkle, Reitzenstein, Schlotterbeck, Stumpf, Tafel, Wien;

in Halle:

Abderhalden, Abert, Baumert, Boeke, Dorn, Erdmann, Goldschmidt, Karsten, Konrad, Krueger, Menzer, Schulze, Tubandt, Vorländer, Wigand.

Meinen hochverehrten Lehrern danke ich an dieser Stelle für Belehrung und Anregung.